Ueber d-Isomenthol und d-Isomenthylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rudolf Bohlmann
aus Hildesheim.

Leipzig
Druck von August Hoffmann
1911.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Professoren Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 12. Januar 1911.

Der Procancellar:
Brandenburg.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein mir stets in reichstem Maße bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Weiter danke ich

Herrn Dr. R. Hanslian

für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 9
Experimenteller Teil 12
Versuche zur Darstellung eines möglichst stark rechtsdrehenden invert. d-Menthons 12
Darstellung von invert. d-Menthonoxim 16
Darstellung von d-Isomenthonoximchlorhydrat 17
Darstellung von d-Isomenthylamin 22
Darstellung von d-Isomenthylamin-Benzoat 26
Darstellung von d-Menthylamin 29
Benzoylverbindung von d-Menthylamin 30
Isomere Menthylamine 32
Einwirkung von Nitrit auf das d-Menthylamin 33
Darstellung von Menthen-Nitrosochlorid 35
Isolierung eines flüssigen l-Menthols 36
Trennung des d-Menthylamins vom l-Menthylamin mittels des Benzoylesters 39
Einwirkung von Nitrit auf d-Isomenthylamin 42
Über Menthylaminnitrit 45
Derivate des d-Isomenthylamins.
Darstellung von d-Isomenthylphenylcarbamid 49
Darstellung von d-Isomenthylcarbamid 51
Darstellung von d-Phenyl-Isomenthylamin-Sulfoharnstoff . 52
Darstellung von d-Allyl-Isomenthylamin-Sulfoharnstoff . . 53
Darstellung von d-Benzyliden-Isomenthylamin 53
Darstellung von d-Ortho-Oxybenzyliden-Isomenthylamin . 54
Zusammenstellung der Derivate Isomerer Menthylamine . . 55
Versuche zur Trennung eines Gemisches isomerer Menthole, erhalten durch Reduktion von l-Menthon 56
Zusammenfassung 59

Einleitung.

Das Menthol $C_{10}H_{20}O$ enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome, es sind infolgedessen acht physikalisch somere Menthole möglich, von denen jedoch bisher nur einige wenige rein erhalten wurden. Das gewöhnliche l-Menthol hat den Schmelzpunkt 43° und die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -50{,}59°$ in 10 %iger alkoholischer Lösung.[1])

Haller und Martine haben nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens verschieden drehende Menthole erhalten, indem sie Pulegon mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelpulver[2]) behandelten:

l-Menthol, Smp. 43°, von bekannter Drehung;

α-Pulegomenthol, Smp. 84°—85°, $(\alpha)_D = +30°$;

β-Pulegomenthol, Öl, Sdp. 212°, $(\alpha)_D = +2{,}60°$.

Kondakow und Bachtschiew[3]) gewannen durch Reduktion des Buccokampfers, des in dem ätherischen Öle der Buccoblätter enthaltenen Ketophenols, Diosphenol, ein inaktives Menthol vom Siedepunkt 215°—216°.

Ein rechts-drehendes Menthol, und zwar ein d-Isomenthol, stellte dann Beckmann[4]) dar durch Reduktion des l-Menthons infolge allmählicher Behandlung mit me-

---

[1]) Ann. d. Chem. 250, 327; Journ. f. pr. Chem. II. 55,15.

[2]) Compt. rend. 140, 1298 (1905); Chem. Ztg. 30, 158.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 63, 56.

[4]) Ber. 22, 912.

tallischem Natrium und Wasser, außerdem durch Reduktion des Pulegons oder des Menthenons.[1]) Zu dem gleichen d-Isomenthol gelangte Beckmann[2]) durch Reduktion von invertiertem d-Menthonoxim, das aus einem Gemisch von l-Menthonoxim und d-Isomenthonoxim besteht. Das invert. d-Menthon[3]) ist nämlich keine optische Antipode des l-Menthons, sondern, wie Beckmann[4]) zeigte, ein Gemisch, bestehend aus l-Menthon und einem noch stärker rechtsdrehenden d-Isomenthon. Infolgedessen erhält man auch bei der Oximierung ein Gemisch von isomeren Menthonoximen. Dieses invert. d-Menthonoxim reduzierte nun Beckmann in Gemeinschaft mit Ihßen[5]) mit Natrium in einer Lösung in absolutem Alkohol und trennte die so erhaltenen isomeren Menthylamine durch ihre Benzoate; diese wurden verseift, und die zurückerhaltenen Menthylamine mit Nitrit behandelt, wobei er dann gewöhnliches l-Menthol vom Schmelzpunkt 43° und d-Isomenthol vom Schmelzpunkt 83° erhielt.

Beckmann und E. Müller wiederholteu diese Versuche und gelangten, jedoch mit besseren Ausbeuten, zu dem gleichen d-Isomenthol.[6]) Hierbei stellten sie auch fest, daß man aus dem invert. d-Menthonoxim ein rechtsdrehendes Oximchlorhydrat gewinnen kann, das in seinen Eigenschaften übereinstimmt mit denen des d-Isomenthonoximchlorhydrats.

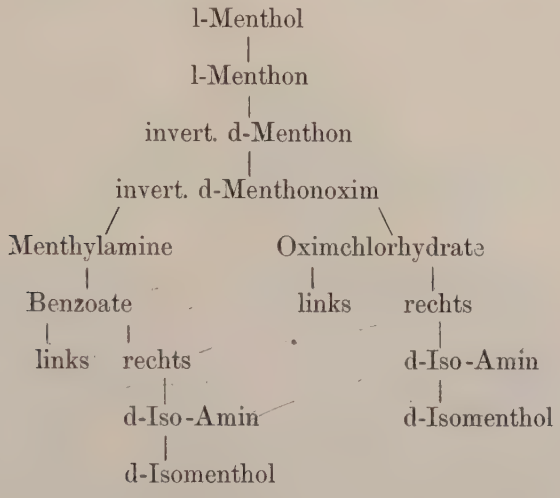
Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit sollte nun versucht werden, das d-Isomenthol darzustellen, indem von der oben erwähnten rechtsdrehenden Reinfraktion des

---

[1]) Ann. d. Chem. 262, 1.
[2]) Pharm. Ztg. 48, 780 (1903); Chem. Ztg. 27, 953.
[3]) Ann. d. Chem. 250, 371 (1888); 283, 365 (1895).
[4]) Ber. 32. I. 846. (1909).
[5]) Inaug.-Dissert. Leipzig, 1903, S. 48.
[6]) Inaug.-Dissert. Leipzig, 1909, S. 16 und a. a. O.

invert. d-Menthonoximchlorhydrates ausgegangen wurde, mithin der Benzoylester nicht verwandt wurde.

Zur kurzen Übersicht möge nachstehende tabellarische Zusammenstellung dienen.



Beckmann und seine Mitarbeiter; eigene Versuche.

Als Ausgangsprodukt diente das gewöhnliche Menthol, aus dem also zunächst das l-Menthon und dann das invert. d-Menthon, in dem im Verhältnis der höheren Rechtsdrehung größere Mengen d-Isomenthon vorhanden sind, darzustellen war. Es mußte daher versucht werden, das invert. d-Menthon möglichst hoch rechtsdrehend zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung eines möglichst stark rechtsdrehenden invert. d-Menthon.

$C_{10}H_{18}O$

Als Ausgangsprodukt diente gewöhnliches l-Menthol, das von der Firma Schimmel und Comp. in Leipzig-Miltitz bezogen war, und das den Schmelzpunkt 43° und die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -50{,}59°$ besaß. Um dieses Menthol zum zugehörigen l-Menthon zu oxydieren, wurde es mit dem bekannten Beckmann'schen Chrom-Schwefelsäuregemisch[1]) behandelt, indem zu einer auf 30° erwärmten Lösung von 180 g Kaliumdichromat und 150 g konzentrierter Schwefelsäure in 900 g Wasser auf einmal 135 g Menthol zugefügt wurden. Das Menthol färbte sich sofort braunschwarz, und nach öfterem Umschütteln stieg die Temperatur auf 56°, sodaß alles Menthol geschmolzen und die Reaktion nach einer halben Stunde beendet war. Das gebildete l-Menthon trennte man durch Wasserdampfdestillation von dem Oydationsgemische, und gewann es aus dem Destillate durch Ausschütteln mit Äther, worauf diese ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurde. Hiernach wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende l-Menthon im Vakuum übergetrieben. $(\alpha)_D = -26°$ bis $(\alpha)_D = -28°$.

[1]) Ann. d. Chem. 250, 325 (1889).

Zur Invertierung dieses l-Menthons haben Beckmann und E. Müller nach dem von ersterem[1]) bereits schon angegebenen Verfahren nie mehr als 50 g l-Menthon zur Reaktion gebracht, um eine Rückinvertierung zu vermeiden. Da aber im Verlaufe der hier folgenden Versuche, infolge zu geringer Ausbeute der weiteren Produkte, größere Mengen von invert. d-Menthon nötig waren, so war es wichtig, ein stark rechtsdrehendes invert. d-Menthon in größeren Quantitäten zu erhalten.

Nach der Vorschrift des oben erwähnten Verfahrens werden 250 g konz. Schwefelsäure mit 25 g Wasser gemischt und alsdann in einer Eiskochsalzmischung abgekühlt. Sobald sich in der Schwefelsäure die ersten Eiskristalle bilden, läßt man, unter ständigem Umrühren mittels Turbine, aus einer Pipette 50 g l-Menthon zutropfen. Hierbei entsteht ein homogenes Schwefelsäure-Menthongemisch von hellgelber Farbe, die nach dreistündigem Stehen — wie Beckmann angibt — in braun übergeht. Dieses Gemisch tropft man nach Verlauf dieser Zeit auf eine große Menge klein gestoßenes Eis, wobei die Temperatur nicht über —10° steigen darf, da sonst eine Rückinvertierung stattfindet. Bevor jedoch alles Eis geschmolzen ist, wird das Ganze ausgeäthert, und die Ätherlösung schnell mit Wasser, Sodalösung und nochmals mit Wasser durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das invert. d-Menthon durch Vakuumdestillation gereinigt. Bei der Herstellung nach dieser Vorschrift erhält man Produkte, die eine spezifische Drehung von $(\alpha)_D = +20°$ bis $(\alpha)_D = +25°$ aufweisen.

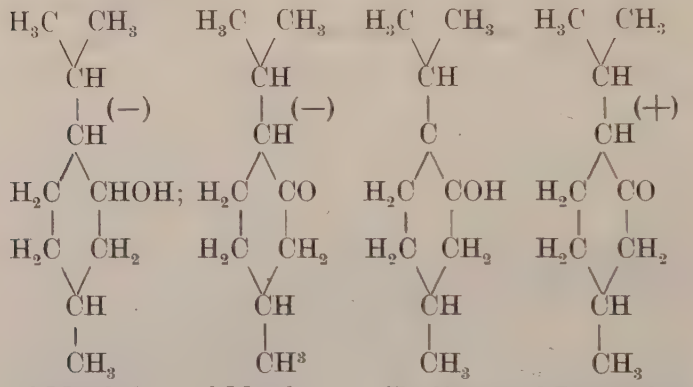
In kleineren Mengen war es auch den obigen Verfassern[2]) gelungen durch Zersetzung des Schwefelsäure-

[1]) Ann. d. Chem. 250, 334 und 271.

[2]) Inaug.-Dissert. Leipzig, 1909, S. 17.

Menthongemisches mit Natriumbikarbonat unter Umrühren bei Eiskühlung zu einem invert. d-Menthon von der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = +28{,}50^\circ$ zu gelangen.

Tutin und Kipping[1]) vertreten die Ansicht, daß bei obiger Behandlung des l-Menthons mit konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht eine Invertierung, sondern eine teilweise Razemisation stattfindet, und nehmen weiter wie auch Beckmann die Bildung von Enol- und Ketoform des Menthons an:



Nach dieser Annahme stellt das Schwefelsäure-Menthongemisch die Enolverbindung dar, die durch Zersetzen mit Eis in das zugehörige Keton, das Menthon, übergeht. Bei dieser Umsetzung entsteht nun bei höherer Temperatur wiederum das l-Menthon, während, wenn die Temperatur unter -10° gehalten wird, sich in größerer Menge das d-Isomenthon, vermischt mit l-Menthon, bildet. Es wurde daher in ähnlicher Weise, wie das zuletzt erwähnte Verfahren angibt, versucht, die Enolform zu zersetzen, indem das Schwefelsäure-Menthongemisch eingetragen wurde

[1]) Journ. of the chem. soc. LXXXV. I. 65 (1904).

in eine hinreichende Menge Natriumbikarbonat, das jedoch in diesem Falle mit Kohlensäureschnee, als indifferentem Kühlmittel, zu Pulver verrieben war; das Ganze wurde in einem großen Mörser, der ebenfalls vorher mit fester Kohlensäure gekühlt worden war, zusammengemischt. Hierbei bildete sich eine zähflüssige Masse von rötlichem Aussehen, die bei einer Temperatur von —25° nicht reagierte, erst bei vorsichtigem Erwärmen entwickelte sich unter Aufschäumen der ganzen Masse bei —15° Kohlensäure, wobei sich das Gemisch weiß färbte. Da diese Temperatur sich nur sehr schwer einhalten ließ, so resultierte ein Menthon, das die verhältnismäßig niedrige spezifische Drehung $(\alpha)_D = +20{,}30°$ aufwies.

Besser war das Ergebnis, als die Enolverbindung auf Eisstücke, die vorher in einem Gefäß mit fester Kohlensäure und Alkohol gekühlt wurden, getropft wurde. Auf diese Weise erhielt man in zwei Fällen invert. d-Menthone, von denen das eine die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +29{,}80°$ und das andere $(\alpha)_D = +30{,}52°$ besaß, während die bisher bekannte Höchstdrehung $(\alpha)_D = +28{,}50°$ betrug. Aus diesen letzten Versuchen ging hervor, daß nach der gewöhnlichen Vorschrift bei Beginn der Zersetzung mit Eis, da die Eisstücke zu Anfang der Reaktion noch die Temperatur 0° besitzen, sich die Hauptmenge der l-Ketoform bildet. Dasselbe ist aber nicht in größerem Maaße der Fall, wenn schon die Temperatur des Eises niedrig genug, d. h. unter —10, ist.

Diese erforderliche, niedrige Temperatur der Eisstücke wurde nun in einfachster Weise dadurch erhalten, daß man vor dem Auftropfen des Schwefelsäure-Menthongemisches concentrierte Schwefelsäure unter Umrühren auf das Eis goß, bis die Temperatur von —10° erreicht war. Dann erst wurde die Zersetzung des Gemisches vorgenommen. Da ja bei der Invertierung ein großer Ueber-

schuß von Schwefelsäure vorhanden ist, so ist die dem Eise zugesetzte Menge völlig belanglos. Auf diese Weise wurden des öfteren im Laufe der vorliegenden Arbeit ohne Schwierigkeit stets 500 g l-Menthon auf einmal umgesetzt und man erhielt glatt ein stark rechtsdrehendes invert. d-Menthon. Z. B. $(\alpha)_D = +29{,}68°$.

Da bei größeren Mengen Eis die Kraft der Turbine zum Umrühren nicht ausreichte, so wurde ein Elektromotor benutzt. Ferner wurde das l-Menthon vor dem Eintropfen in die Eisschwefelsäure in einer besonderen Pipette[1]) mittels Eiskochsalzmischung gekühlt. Die hellgelb gefärbte Enolschwefelsäure ließ man nur so lange bei Zimmerwärme stehen, bis alle festen Anteile gelöst waren, da längere Wärmeeinwirkung schädlich ist

Soll das invert. d-Menthon weiter auf das Oxim verarbeitet werden, so braucht man nur den Äther zu entfernen und kann die Reinigung durch Vakuumdestillation, der das Oxim sowieso noch unterworfen wird, unterlassen. Denn bei der Destillation des invert. d-Menthons im Vakuum wurden oft, durch Überhitzung hervorgerufene, Drehungsverminderungen sogar bis zu 2.5° wahrgenommen. Die Destillation kann in diesem Falle auch schon deshalb unterbleiben, weil die saure Lösung mit Alkali ausgeschüttelt worden ist, und die Oximierung in alkalischer Lösung vor sich geht.

Darstellung von invert. d-Menthonoxim.
$C_{10}H_{18}NOH$

Man erhält das invert. d-Menthonoxim, indem man nach dem von Beckmann[2]) angegebenen Verfahren invert.

---

[1]) Ann d. Chem. 369, 58 (Deussen).

[2]) Journ. f. pr. Chem. 55, 17. Ann. d. Chem. 250, 324.

d-Menthon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumbikarbonat umsetzt. Zur Vollendung der Reaktion ist ein mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler vorgeschrieben. Es wurden Versuche angestellt, ob die Oximierung bei Gegenwart von einer so schwachen Base, wie Natriumbikarbonat, schon in der Kälte völlig zu erreichen ist, um so eine Drehungsverminderung, die durch Erhitzen oder bei Verwendung stärkerer Basen hervorgerufen werden könnte, nach Möglichkeit zu vermeiden. Es zeigte sich jedoch, daß unter diesen Verhältnissen selbst nach mehrtägigem Einwirken sich nur geringe Mengen Oxim gebildet hatten, und daß demnach ein circa fünfstündiges Erhitzen zweckmäßig ist. Durch Ausfällen mit Wasser, Ausäthern und Vakuumdestillation gewinnt man das Oxim, wie bekannt, als dickflüssiges, nicht erstarrendes Öl.

Darstellung von d-Isomenthonoximchlorhydrat.

Weiter oben wurde erwähnt, daß Beckmann in Gemeinschaft mit E. Müller[1]) die Identität der rechtsdrehenden Reinfraktion vom Chlorhydrat des invert. d-Menthonoxims mit dem Chlorhydrat des d-Isomenthonoxims feststellte. Bei der Nachprüfung der Angaben über die Darstellung der Oximchlorhydrate zeigte sich, daß die Trennung nach der von Beckmann angegebenen Methode[2]) im Kleinen glatt vor sich ging, während bei der Verarbeitung größerer Mengen dies nicht gelingen wollte.

So wurde z. B. in einem Falle ganz systematisch vorgegangen; man löste 50 g invert. d-Menthonoxim in 300 bis 400 g Äther, der über Natriumdraht getrocknet war,

---

[1]) a. a. O.

[2]) Ber. 42, I, 847 (1909).

und leitete unter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein. Beim ersten Abscheiden von Kristallen wurden dieselben gesammelt, in die abgesogene ätherische Lösung von neuem Salzsäuregas eingeleitet, weiter abgesaugt u. s. f. In dieser Weise wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion:	Schmelzpunkt:	Farbe:
I.	132°	schneeweiß,
II.	107°—109°	gelblich-weiß,
III.	108°—110°	weiß,
IV.	100°—101°	gelblich-weiß,
V.	100°—101°	weiß,
VI.	90°—95°	rötlich.

Die letzte Fraktion hatte sich erst nach sechsunddreißigstündigem Stehenlassen der Lösung abgeschieden.

Da das reine d-Isomenthonoximchlorhydrat nach Beckmann bei 132° schmilzt, so konnte man in Bezug auf den Schmelzpunkt nur die als erste Fraktion erhaltenen Kristalle als rein ansehen.

Versuche, bei den niedriger schmelzenden Fraktionen durch Umkristallisieren aus den angegebenen Lösungsmitteln, wie absolutem Alkohol und Petroläther, einen höheren Schmelzpunkt zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen erwies sich Essigäther als ein zur Reinigung der Fraktionen außerordentlich geeignetes Lösungsmittel. Löst man in demselben unter Erwärmen das Rohprodukt, so scheidet sich nachher beim Erkalten das d-Isomenthonoximchlorhydrat in kleinen Kristallen ab. Hat man größere Mengen zu reinigen, so kann das Chlorhydrat erst in einer geringen Menge Alkohol gelöst werden, indem man schwach erwärmt; dann fügt man eine entsprechende Menge Essigäther hinzu und läßt erkalten. Selbst aus den zähflüssigen Mutterlaugen, die von der Darstellung herrühren, scheiden sich durch

Zufügen von Essigäther und langsames Verdunstenlassen selbst nach Wochen noch d-Isomenthonoximchlorhydratkristalle ab. Jedoch erhält man in letzterem Falle meist größere Kristalle. Diese besaßen in einem Falle eine größte Länge von 12 mm, und eine größte Breite von 5 mm, und hatten gut ausgebildete Flächen und Kanten, von anscheinend hemimorph-trikliner Gestalt.

Da es in dieser Arbeit lediglich auf die Herstellung von d-Isomenthonoxim-chlorhydrat ankam, so wurden die Rückstände, die l-Menthonoximchlorhydrat enthielten, nicht auf letzteres verarbeitet, sondern es wurde aus ihnen wieder l-Menthon gewonnen, das wieder von neuem invertiert wurde.

Eine einfache Methode, die in der Folge stets zur Darstellung des Chlorhydrates benutzt wurde, war die, daß in die absolut trockne ätherische Lösung — circa acht- bis zehnfache Menge Äther — unter Eiskühlung so lange trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde, bis sich am Boden des Gefässes entweder eine ölige Schicht oder eine amorphe, zuweilen breiartige Masse abschied. Man unterbrach den Salzsäuregasstrom, wenn sich am Gaseinleitungsrohr keinerlei Trübung mehr zeigte. Längeres Einleiten von Salzsäure ist nicht statthaft, da sich sonst das Abscheidungsprodukt, das aus einem Gemisch der isomeren Oximchlorhydrate besteht, wieder lösen würde. Dann wurde die Ätherschicht abgegossen und die Masse oder das dickflüssige Öl, welches unter Umständen noch nachträglich erstarrte, mit Essigäther versetzt, wobei sich das d-Isomenthonoximchlorhydrat sofort kristallinisch abschied, sodaß es auf einem Büchner-Trichter abgesogen werden konnte. Dieses Produkt war meist dann schon nach einmaligem Umkristallisieren rein.

Man kann auch die Trennung der Chlorhydrate er-

reichen, wenn man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung des Oxims in Essigäther einleitet, wobei ebenfalls Kühlung erforderlich ist. Jedoch findet zunächst keine Abscheidung statt, erst beim Einengen der Lösung, sei es durch Erwärmen, sei es durch freiwilliges Verdunstenlassen, scheidet sich das d-Isomenthonoximchlorhydrat kristallinisch ab.

Während der Schmelzpunkt des aus Alkohol und Essigäther umkristallisierten d-Isomenthonoximchlorhydrates übereinstimmend mit den Angaben Beckmanns bei 132° gefunden wurde, stieg derselbe stets bei Benutzung von Essigäther als Reinigungsmittel auf 134°. Beckmann beobachtete während des Schmelzens eine Bräunung, bei dem in dieser Arbeit auf oben erwähnte Weise erhaltenen Produkt trat jedoch die Bräunung erst nach dem völligen Schmelzen auf. Anderseits hat die Verwendung des Essigäthers als Lösungsmittel einen Nachteil. Da zum Lösen des Chlorhydrates Wärme erforderlich ist, zumal wenn es sich um größere Mengen handelt, so findet oft eine, wenn auch nur geringe Zersetzung unter Abspaltung von Chlorammon, das qualitativ nachgewiesen werden konnte, statt. Der größere Teil desselben scheidet sich meist beim Erhitzen ab und muß durch Filtration entfernt werden, während ein geringer Teil in Lösung bleibt und erst beim Erkalten zugleich mit Oximchlorhydrat ausfällt. Diese Spuren von Chlorammon schaden zwar der Schmelzpunktbestimmung in keiner Weise, wohl aber beeinträchtigen sie als wägbare Substanz die Bestimmung der spezifischen Drehung.[1]) Es wurde eine Anzahl Polarisationen von Präparaten,

[1]) Alle Polarisationen in dieser Arbeit wurden, wenn nichts anderes angegeben, bei 15° C, die festen Substanzen in absolutalkoholischer Lösung, die flüssigen unverdünnt, beim Natriumlichte der Beckmann'schen Sauerstoff-Intensivlampe — Journ. für prakt. Chem. 35, 655 — erhalten.

die sämtlich in gleicher Weise erhalten und mehrmals umkristallisiert waren, und die den Schmelzpunkt 134° besaßen, ausgeführt.

Folgende Resultate wurden erhalten:

$(\alpha)_D = +33{,}40°$;	$(\alpha)_D = +35{,}80°$;
$(\alpha)_D = +33{,}00°$;	$(\alpha)_D = +34{,}15°$;
$(\alpha)_D = +33{,}87°$;	$(\alpha)_D = +35{,}73°$;
$(\alpha)_D = +34{,}46°$;	$(\alpha)_D = +33{,}16°$;
$(\alpha)_D = +33{,}43°$;	$(\alpha)_D = +34{,}40°$;
$(\alpha)_D = +34{,}63°$;	$(\alpha)_D = +36{,}78°$;
$(\alpha)_D = +34{,}58°$;	$(\alpha)_D = +35{,}30°$;

$$(\alpha)_D = +34{,}44°;$$

Im Mittel $(\alpha)_D = +34{,}48°$.

Wenn auch die spezifische Drehung verschieden war, so war doch, wie oben erwähnt, der Schmelzpunkt einerseits der gleiche, und anderseits wurde aus allen diesen Oximchlorhydraten durch Reduktion stets ein einheitliches Menthylamin, und zwar das d-Isomenthylamin, das in allen Fällen die gleichen Eigenschaften und Derivate aufwies, gewonnen. Auch zeigte sich, daß bei dem aus Essigäther umkristallisierten Produkt keinerlei hygroskopische Eigenschaften, wie sie Beckmann und E. Müller angeben,[1]) bemerkt wurden und daß die Kristallisationen wochenlang ohne Zersetzung an der Luft stehen gelassen werden konnten. Augenscheinlich war demnach durch Anwendung des Essigäthers als Reinigungsmittel ein reines d-Isomenthonoximchlorhydrat erhalten worden. In diesem Falle mußte das daraus frei gemachte Oxim bei seiner Reduktion, wie schon oben angedeutet, das zugehörige d-Isomenthylamin ergeben, aus dem weiter bei Einwirkung von Nitrit das entsprechende Menthol, also

---

[1]) a. a. O.

das Beckmann'sche d-Isomenthol[1]) entstehen mußte. Man stellte nach dieser Richtung weitere Versuche an.

Beckmann[2]) gibt für das d-Isomenthonoximchlorhydrat, das er aus dem d-Isomenthon, dem Oxydationsprodukte des d-Isomenthols, gewonnen hatte, die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +36{,}50°$ an. Die höchste Drehung der rechtsdrehenden Fraktion der Oximchlorhydrate des invert. d-Menthonoxims erhielt er mit $(\alpha)_D = +35{,}90°$. Der Schmelzpunkt war für beide Präparate 132°. Vergleiche mit der obigen Zusammenstellung der in dieser Arbeit gefundenen Werte zeigen, daß von den fünfzehn angegebenen Winkeln nur einer die Größe der Drehung des ersterwähnten, und drei diejenige des letzterwähnten Präparates erreicht. Sämtliche übrigen Werte liegen ein bis zwei Grad unter der verlangten Größe. Es erklärt sich dieses aus dem oben erwähnten Gehalt an Chlorammon, der natürlich bei der Überführung in das Amin, welche Reaktion des weiteren besprochen wird, nicht störend wirkt.

Darstellung von d-Isomenthylamin.
$C_{10}H_{19}NH_2 - HCl$.

Andrees und Andrejew[3]) wandten zuerst zur Darstellung eines Menthylamins das Menthonoxim an. Während aber dieselben 97%-igen Alkohol als Lösungsmittel gebrauchten, verbesserte Wallach[4]) die Vorschrift dahin, daß völlig absoluter Alkohol benutzt und dadurch die Ausbeute wesentlich gesteigert wurde. Hierbei ging Wallach vom l-Menthonoxim aus und erhielt das zuge-

---

[1]) Ber. 22, 912.
[2]) Ber. 42, I, 848.
[3]) Ber. 24, 560 Ref.; 25, 619 Ref.
[4]) Ann. d. Chem. 276, 300; Ber. 25, 3313.

hörige l-Menthylamin, und durch Neutralisation mit Salzsäure das l-Menthylaminchlorhydrat.

$C_{10}H_{19}NH_2$, Sdp. = 204°, $(\alpha)_D = -38{,}07°$, $d_0 = 0{,}8685$; $C_{10}H_{19}NH_2HCl$, Smp. über 280°, $(\alpha)_D = -35{,}66°$.

Negoroff[1]) wandte invert. d-Menthonoxim an und kam dadurch zu einem Gemisch verschiedener, isomerer Menthylamine, die er jedoch nicht trennte. Er benutzte ein invertiertes Oxim mit der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = -9{,}21°$ und erhielt ein entsprechend niedrig drehendes Menthylamin:

$$\text{Sdp.} = 206° - 207°, \quad (\alpha)_D = -9{,}26°.$$

Beckmann und Ihssen haben ebenfalls invert. d-Menthonoxim reduziert[2]) und das entstehende Gesamtprodukt über den Benzoylester nach Schotten-Baumann hinweg in das bekannte l-Menthylaminbenzoat und das d-Isomenthylaminbenzoat zerlegt. Sie erhielten eine linksdrehende Fraktion vom Schmelzpunkt 154°, die sich als identisch erwies mit dem aus l-Menthylamin direkt dargestellten Benzoylester. Die andere Fraktion, mit einem Schmelzpunkt zwischen 98° — 100°, lenkte die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach rechts ab. Dieses d-Menthylaminbenzoat wurde mittels Natriummethylat in zugeschmolzenen Röhren im Bombenofen durch Erhitzen verseift und lieferte ein Menthylamin, dessen Chlorhydrat die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +17{,}70°$ aufwies. Durch Behandlung dieses Menthylamins mit Nitrit kamen sie dann zu dem d-Isomenthol vom Schmelzpunkt 83° und der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = +25{,}60°$. Das Zwischenprodukt, das augenscheinlich ein d-Isomenthylamin war, haben sie nicht identifiziert.

---

[1]) Ber. 25, 620 Ref.

[2]) Ber. 42, I. 847; vergl. Inaug. Dissert. Leipzig, 03.

Dieselben Versuche sind später wieder von Beckmann in Gemeinschaft mit E. Müller[1]) nachgeprüft worden. Sie stellten abermals das d-Isomenthol her, das sie weiterhin zu d-Isomenthon oxydierten, um dieses dann in das zugehörige Oxim überzuführen. Hiervon gewannen sie nach der Methode von Beckmann[2]) das d-Isomenthonoximchlorhydrat, das sich, wie schon oben erwähnt, als identisch mit der rechtsdrehenden Reinfraktion vom Oximchlorhydrat des invert. d-Menthonoxim erwies. Jedoch haben sie kein reines Produkt zur Verwendung gehabt, da sich das Chlorhydrat bei ca. 120° bräunte. Ferner erhielten sie bei der Reduktion mit Natrium in absoluter alkoholischer Lösung ein Isomenthylamin, dessen Chlorhydrat bei 260° — 263° schmolz und die spezifische Drehung $(\alpha)_D$ — + 7,48° besaß. Durch Einwirkung von Nitrit in der Hitze resultierte ein rechtsdrehendes Menthol vom Schmelzpunkte 57° — 60° und mit der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = + 12{,}12°$. Der Drehung und dem Schmelzpunkte nach waren das erhaltene Menthylamin und Menthol unrein, was sich eben aus der Verwendung von einem nicht einheitlichen d-Isomenthonoximchlorhydrat als Ausgangsmaterial erklärt. Da bei dem in der vorliegenden Arbeit aus dem invert. d-Menthonoxim isolierten d-Isomenthonoximchlorhydrat eine Bräunung erst oberhalb des Schmelzpunktes von 134° auftrat, so wurden mit diesem Präparate weitere Versuche angestellt.

Da es nicht nötig ist, das Oxim aus seiner Salzsäureverbindung frei zu machen, so wurden nach der Wallach'schen Vorschrift[3]) 20 g d-Isomenthonoximchlorhydrat in 150 ccm völlig absolutem Alkohol gelöst und nach und nach 25 g grob zerschnittenes, krustenfreies

[1]) a. a. O.

[2]) Ann. d. Chem. 250, 340 (1889).

[3]) Ann. d. Chem. 276, 300.

Natrium eingetragen. Das Auflösen des Natriums wurde noch durch Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Dampfbade unterstützt, und gegen Ende der Reaktion etwas absoluter Alkohol zugefügt, um das gebildete Natriumäthylat in Lösung zu halten. Durch das Ganze wurde Wasserdampf geschickt und so das Menthylamin übergetrieben, das in der Vorlage mit Salzsäure neutralisiert wurde, so daß das d-Isomenthylaminchlorhydrat entstand. Dieses wurde aus Alkohol und Essigäther umkristallisiert und so in feinen, weichen, langfaserigen Nadeln erhalten,

Smp. 268° — 269°, $(\alpha)_D = +23{,}87°$ in wässrig. Lösg.
$(\alpha)_D = +18{,}23°$ in alkohol. Lösg.

Die freie Base besitzt einen stark basischen Geruch und zieht begierig Kohlensäure an, so daß, ebenso wie beim l-Menthylamin nach den Angaben von Wallach,[1]) kleine Mengen des Amins an der Luft fast sofort erstarren. Infolgedessen macht auch die Bestimmung der physikalischen Konstanten des Menthylamins Schwierigkeiten. Für die Polarisation wurde die Base über Kaliumhydroxyd in einer kohlensäurefreien Atmosphäre im Vakuum direkt in das Beobachtungsrohr, das sich in einer Brühl'schen Vorlage befand, destilliert. Man fand die spezifische Drehung

$(\alpha)_D = +22{,}10°$, und die Dichte bei 20° C
$d = 0{,}8660$, und den Siedepunkt bei Atmosphärendruck
Sdp. = 203° — 204°.

Die spezifische Drehung des hier gewonnenen d-Isomenthylaminchlorhydrats stimmt bis auf 0,46° mit dem von Beckmann und Ihssen[2]) erhaltenen d-Isomenthylaminchlorhydrat überein. Da auch bei der Einwirkung von

---

[1]) Ann. d. Chem. 276, 301.
[2]) a. a. O.

Nitrit auf dasselbe, worauf weiter unten näher eingegangen wird, das d-Isomenthol sich bildete, so war ohne Verwendung des Benzoylesters das d-Isomenthylamin direkt aus der rechtsdrehenden Reinfraktion des invert. d-Menthonoximchlorhydrats entstanden. Anderseits geht hieraus auch die Identität des d-Isomenthonoximchlorhydrates mit der rechtsdrehenden Reinfraktion des invert. d-Menthonoximchlorhydrates, die Beckmann auf Grund übereinstimmender Schmelzpunkte und gleicher spezifischer Drehungen angenommen hatte, hervor.

Beckmann und Ihssen hatten von ihrem d-Isomenthylamin, abgesehen vom Chlorhydrat, zur Charakterisierung nur den Benzoylester und das Phenylcarbamid angegeben. Diese beiden Verbindungen wurden dann auch von dem hier gewonnenen d-Isomenthylamin zum Vergleiche dargestellt.

Die oben genannten Bestimmungen der physikalischen Eigenschaften der freien Base waren bisher noch nicht ausgeführt worden.

Darstellung von d-Isomenthylamin-Benzoat.

$$C_{10}H_{19}NHCOC_6H_5$$

Beckmann und Ihssen[1]) stellten einen Benzoylester des d-Isomenthylamins, das sie durch fraktionierte Kristallisation der durch Reduktion des invert. d-Menthonoxim erhaltenen isomeren Menthylaminchlorhydrate, indem sie Benzol als Lösungsmittel benutzten, gewannen, dar. Dieses Benzoat schmolz bei 98° und besaß die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +37{,}57°$. Da dieser rechtsdrehende Ester wesentlich leichter in Alkohol löslich ist, als das entsprechende l-Menthylaminbenzoat, so wurde die Darstellung und frak-

[1]) Inaug.-Dissert. Leipzig, 1903, S. 41.

tionierte Kristallisation des Benzoylester von Beckmann als Verfahren zur Trennung isomerer Menthylamine angegeben. Anderseits konnte aber auch dieser Ester bei dem in dieser Arbeit erhaltenen d-Isomenthylamin Aufschluß geben, ob das letztere einheitlich war und ob es identisch mit dem von Beckmann und seinen Mitarbeitern auf anderem Wege gewonnenen war. Der Schmelzpunkt des l-Menthylaminbenzoats liegt bei 158°.

Zur Darstellung wurden 5 g d-Isomenthylaminchlorhydrat in 25 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 7,5 g Natriumhydroxyd in 25 g Wasser versetzt. Unter Umrühren mittels Turbine und Eiskühlung ließ man aus einem Scheidetrichter 7,5 g Benzoylchlorid zutropfen, worauf sich der Ester in weißen Klümpchen abschied. Derselbe wurde darauf des öfteren kräftig mit Natronlauge geschüttelt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu beseitigen, was jedoch nicht völlig gelang, da die Klümpchen stets noch etwas davon einschlossen, sodaß die Lauge nicht einwirken konnte. Daher löste man den Ester in Äther und schüttelte diese Lösung mehrmals mit Natronlauge, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Der Äther wurde abdestilliert und die zurückbleibenden weißen Kristalle in Alkohol umkristallisiert, worauf dieselben, übereinstimmend mit den obigen Angaben Beckmanns, bei 98° schmolzen. Verschieden schmelzende Fraktionen wurden nicht erhalten, sodaß die Einheitlichkeit des Produktes, und vor allem die Abwesenheit des bei 158° schmelzenden Benzoylester des gewöhnlichen l-Menthols, festgestellt wurde.

Allerdings gab, ebenso wie das in der vorliegenden Arbeit erhaltene d-Isomenthylaminchlorhydrat, von dem man ausging, auch der Benzoylester eine etwas höhere spezifische Drehung als Beckmann und Ihssen angeben, nämlich $(\alpha)_D = +41{,}55°$.

Der Benzoylester wurde alsdann mit einer Lösung Natriumhydroxyd in wässrigem Methylalkohol durch sechsstündiges Erhitzen im Autoklaven auf 200° verseift, worauf ein Menthylamin von gleichen Eigenschaften und Derivaten, wie vom ursprünglichen, zurückerhalten wurde.

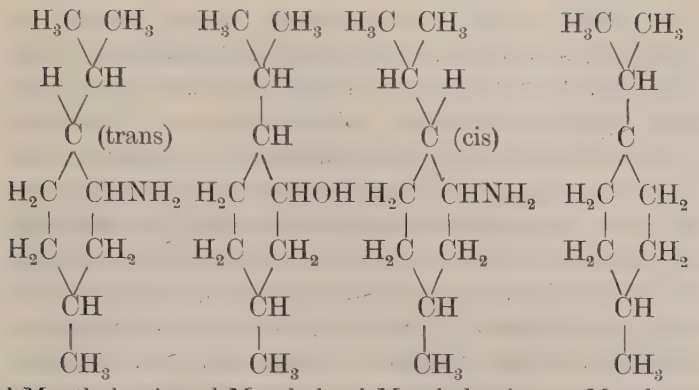
Es war demnach das d-Isomenthylamin einheitlich und mit dem von Beckmann und seinen Mitarbeitern erhaltenen d-Isomenthylamin identisch, zumal auch die Phenylcarbamide, von denen weiter unten gehandelt wird, in der spezifischen Drehung übereinstimmten.

Darstellung von d-Menthylamin.

Wallach hat sich mit der Untersuchung isomerer Menthylamine befaßt und kam durch seine Arbeiten mit D. F. Werner[1]) zu dem Schluß, daß die von ihm untersuchten Menthylamine, von denen er eine linksdrehende Modifikation durch Reduktion von l-Menthonoxim, eine rechtsdrehende, durch Einwirkung von Ammonformiat auf l-Menthon erhalten hatte, zu einander im Verhältnis von cis- und trans-Stellung stehen. Denn das l-Menthylamin gibt bei der Behandlung mit Nitrit glatt festes, gewöhnliches l-Menthol, während das d-Menthylamin bei dem gleichen Versuche fast ausschließlich Menthen bildet. Diese beiden Reaktionen erklärt Wallach durch die Annahme folgender Formeln:

---

[1]) Centr.-Bl. 1898, I, 570. Ann. d. Chem. 300, 278.



l-Menthylamin l-Menthol d-Menthylamin Menthen

Bei seinen ersten Versuchen stellte Wallach das d-Menthylaminformiat dar, das er dann verseifte, indem zunächst 5 g Menthon mit 6 g Ammoniumformat in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 190°—200° erhitzt wurden.[1]) Es bildete sich ein zähflüssiges Öl, aus dem er das d-Menthylamin durch Behandlung mit Äther und hierauf folgende Vakuumdestillation als bei großem Kristallisationsvermögen schwerlösliches Formiat erhielt, während, nach seinen Angaben, das l-Menthylaminformiat, verunreinigt mit der R-Verbindung, in den Mutterlaugen verblieb. Später[2]) gewann Wallach die Formylverbindungen, indem in einem 250 ccm fassenden Rundkolben mit angeschmolzenem, als Rückflußkühler dienendem, 1 m langen Glasrohre von 1 cm Durchmesser 10 g Menthon mit 12 g Ammoniumformiat zwei Tage lang auf direktem Feuer erhitzt wurden. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit zeigte sich, daß sich auch in einem 500—700 ccm fassenden Rundkolben die zehn- bis fünfzehnfache Menge der obigen Vorschrift nach dieser Methode verarbeiten

[1]) Ber. 24, 3992; 25, 3313: Ann. d. Chem. 276, 296.
[2]) Ann. d. Chem. 300, 282; 343, 67.

läßt. Man erhitzt hierbei so lange, bis die anfangs heterogenen Schichten verschwunden sind, und eine homogene dickölige Flüssigkeit zurückbleibt, was meist nach zwei Tagen der Fall ist. Die Trennung des d-cis-Menthylaminformiat vom l-trans-Menthylaminformiat gelingt mit Umgehung der Vakuumdestillation schon völlig hinreichend, wenn man statt des Äthers den Petroläther anwendet, wodurch sich das d-Formiat abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Essigäther erhält man dasselbe rein vom Schmelzpunkt 117°—118°, worauf es nach der Verseifung, die nach Wallach am besten durch zweistündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge Salzsäure vor sich geht, das d-Menthylaminchlorhydrat ergibt. Man dampft zweckmäßig das Salz bis zur völligen Trockne ein, und läßt es dann in einem, wenn möglich heizbaren, Vakuumexsikkator über Natriumhydroxyd längere Zeit stehen, um sämtliche freie Salzsäure zu beseitigen. Aus Essigäther oder Methylalkohol gereinigt erhält man das d-Menthylaminchlorhydrat mit dem Schmelzpunkt 189° und der spezifischen Drehung

$(\alpha)_D = +17{,}24^0$ in wässrig. Lsg. Bestimmg. v. Wallach,
$(\alpha)_D = +12{,}66^0$ in alkohol. Lsg. Eigene Bestimmung,
$(\alpha)_D = +8{,}34^0$ in äther. Lsg. Bestimmg. v. Wallach.

Eigentümlich ist dem d-Menthylaminchlorhydrat die Leichtlöslichkeit in Äther.

Die zugehörige freie Base siedet bei 208°—209°, die Dichte beträgt bei 20° C 0,862 und die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +14{,}71^0$.

Benzoylverbindung von d-Menthylamin.

$C_{10}H_{19}NHCOC_6H_5$

Wie vom d-Isomenthylamin wurde auch vom d-Menthylamin der Benzoylester dargestellt, jedoch verfuhr man

in diesem Falle in etwas anderer Weise. Bei dem d-Isomenthylaminbezoylester war erwähnt, daß bei der Bildung des Esters nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion sich derselbe in kleinen Klümpchen abschied, die noch unverändertes Benzoylchlorid einschlossen. Um letzteres zu entfernen mußte der Ester in Äther gelöst und dann mit Natronlauge geschüttelt werden, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Da jedoch zum Lösen unter Umständen Wärme und viel Äther nötig waren, so wurde, um die Darstellung zu vereinfachen, im weiteren Verlaufe dieser Arbeit der Benzoylester stets in folgender Weise erhalten.

Man fügt zu einer, in einem geräumigen Scheidetrichter befindlichen, Lösung von 10 g Menthylaminchlorhydrat in 50 g Wasser eine Lösung von 15 g Natriumhydroxyd in 50 g Wasser und außerdem 75—100 ccm Äther. Zu dieser Mischung gibt man unter häufigem Durchschütteln nach und nach 15 g Benzoylchlorid, wobei unter geringer Selbsterwärmung die Reaktion vor sich geht. Man schüttelt noch solange mit Natronlauge, die man eventuell erneuert, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Benzoylchlorid riecht. Hierauf wäscht man die ätherische Lösung nochmals mit Wasser, um Lauge und Natriumbenzoat zu entfernen, und destilliert dann den Äther ab, worauf der Benzoylester als weiße Kristallmasse erhalten wird. Benzoylchlorid und freies Menthylamin verbinden sich naturgemäß in ätherischer Lösung auch ohne Gegenwart von freiem Alkali unter Freiwerden von Salzsäure. Jedoch zur Beschleunigung der Reaktion und zur Entfernung der Salzsäure ist die in der Schotten-Baumann'schen Methode zur Anwendung gebrachte Natronlauge zweckmäßig.

In dieser Weise wurde der Benzoylester des d-Menthylamins in weißen Kristallen erhalten, die nach mehr-

maligem Umkristallieren, zunächst aus einer Mischung von Äther und Petroläther, dann aus Alkohol, den Schmelzpunkt 122° und die spezifische Drehung

in Alkohol $(\alpha)_D = +28{,}37°$

in Chloroform $(\alpha)_D = +22{,}01°$ besaßen.

Verschieden schmelzende oder drehende Fraktionen wurden nicht gefunden, woraus die Einheitlichkeit des d-Menthylamins hervorgeht. Zudem ergab dieser d-Menthylaminbenzoylester bei seiner Verseifung, in der beim Benzoylester des d-Isomenthylamins angegebenen Weise, das d-Menthylamin zurück, dessen Chlorhydrat den gleichen Schmelzpunkt und die gleiche spezifische Drehung aufwies wie das d-Menthylaminchlorhydrat, von dem man ausgegangen war.

Isomere Menthylamine.

Im folgenden wird eine Übersicht der physikalischen Eigenschaften der oben genannten isomeren Menthylamine und ihrer Chlorhydrate gegeben:

l-Menthylamin,	d-Menthylamin,	d-Isomenthylamin.
Sdp. 204°	208° — 209°	203° — 204°
d = 0,8685	0,8620	0,8660
$(\alpha)_D = -38{,}07°$	$+14{,}71°$	$+22{,}10°$
mit HNO_2 = l-Menthol,	Menthen,	d-Isomenthol.
	Chlorhydrate:	
Smp. über 280°	189°	268° — 269°
$(\alpha)_D$ wäss. = $-35{,}66°$	$+17{,}24°$	$+23{,}87°$
$(\alpha)_D$ alk. = —	$+12{,}66°$	$+18{,}23°$
lösl: Wasser, Alk.	dsgl. Essigäther.	Wasser, Alk.
schwerl: Essigäther	Äther	Essigäther
unlösl: Äther	—	Äther

Es wurden nun weiter vergleichende Versuche zwischen d-Menthylamin und d-Isomenthylamin angestellt, indem

verschiedene Derivate verglichen wurden. Zunächst schien es interessant, das beiderseitige Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure zu beobachten.

Einwirkung von Nitrit auf das d-Menthylamin.

Das d-Menthylaminchlorhydrat bildet, wie Wallach[1]) angibt, bei der Behandlung mit Kalium- oder Natriumnitrit bei Gegenwart von Säure, am besten in der Hitze, wie schon oben erwähnt ist, fast ausschließlich Menthen. Da aber die Möglichkeit gegeben ist, daß sich neben Menthen auch ein Menthol in geringer Menge bildet, so wurde in dieser Arbeit versucht, durch fraktionierte Vakuumdestillation zu einem Resultat zu gelangen, da bei einer solchen die Trennung in verschieden drehende und siedende Fraktionen beobachtet worden war.

Um eine derartige Trennung durchzuführen, wurde nach der Beckmann'schen Siedemethode mittels elektrischer Heizspirale[2]) gesotten und mit Hilfe einer Öl-Vakuumpumpe bei einem Druck von 2 mm gearbeitet.

Als Ausgangsmaterial nahm man ca. 50 g Menthen, das durch Einwirkung von Natriumnitrit auf d-Menthylaminchlorhydrat erhalten worden war, und das die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +34{,}40°$ besaß. Gesotten wurde mit

0,5	Ampère	bei	16°	anfangend, und dann weiter	
1,2	„	„	20° — 27°	Vorlauf,	
1,2	„	„	27°	I. Fraktion,	$(\alpha)_D = +45{,}90°$,
1,2	„	„	28° — 30°	II. „	$(\alpha)_D = +41{,}65°$,
1,2	„	„	40° — 43°	III. „	$(\alpha)_D = +11{,}78°$,
1,5	„	„	50° — 55°	IV. „	$(\alpha)_D = -8{,}92°$.

[1]) Centr.-Bl. 1898, I, 570.

[2]) Journ. f. phys. Chem. 64, IV, 506.

Alsdann vereinigte man die beiden hochdrehenden Fraktionen, I und II, fraktionierte wiederum und verfuhr in gleicher Weise mit sämtlichen niedriger drehenden, aber höher siedenden Anteilen. So ergaben I und II mit

1,2 Ampère bis 27° V. Fraktion, $(\alpha)_D = +43{,}33^0$.
1,2 „ bei 27°—32° VI. „ $(\alpha)_D = +48{,}32^0$,
1,2 „ bei 33°—52° VII. „ $(\alpha)_D = +39{,}86^0$.

So wurden schließlich niedrig siedende Fraktionen von der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = +49.55^0$ und höher siedende von $(\alpha)_D = -8{,}92^0$ erhalten. Nach Wallachs[1]) Angaben mußte die niedrig siedende Fraktion aus Menthen bestehen, während in den höher siedenden Anteilen Menthol, wohl gemengt mit Menthon, enthalten sein sollte. Der Siedepunkt der rechtsdrehenden Fraktion wurde gleich dem des Menthens, 164° — 165°, gefunden. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1164 g gaben 0,3710 CO_2 und 0,1448 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}$	Gefunden
C	86,83	86,92
H	13,13	13,92.

Aus Obigem geht hervor, daß Menthen erhalten worden war, jedoch war die spezifische Drehung niedriger als Wallach, der $(\alpha)_D = +55{,}44^0$ fand, angibt. Es erschien infolgedessen wünschenswert, zur näheren Identifizierung des Menthens noch das Nitrosochlorid desselben darzustellen, das weiter in das zugehörige Nitrolamin übergeführt werden sollte. Das letztere hatte auch Wallach zur Charakterisierung angegeben.

Auf die linksdrehende Fraktion, $(\alpha)_D = -8.92^0$, wird weiter unten näher eingegangen.

---

[1]) Ann. d. Chem. 300, 285.

Darstellung von Menthen-Nitrosochlorid.

Menthennitrosochloride sind je nach ihrem Ursprung eine ganze Anzahl in der Literatur bekannt.[1])

Es wurde in dieser Arbeit nach der Vorschrift verfahren, die Sieker und Kremers[2]) für ihr Menthen angeben, da dieses am besten in seinen Eigenschaften mit dem hier erhaltenen übereinstimmte.

10 ccm Menthen wurden in
10 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung
8 ccm Aethylnitrit und ferner
4 ccm conc. Salzsäure, die mit 4 ccm Eisessig gemischt war, aus einer Pipette vorsichtig zugetropft, wobei das obige Gemisch mittels Turbine gerührt wurde. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde Wasser zugegeben, worauf sich weiße Kristalle und ein blaues Öl abschieden welch letzteres, mit etwas Alkohol verrieben, ebenfalls Kristalle bildete. Dieselben wurden aus Alkohol mehrmals umkristallisiert und besaßen, in Übereinstimmung mit einem von Zelikow[3]) erhaltenen Nitrosochloride des Menthens, den Schmelzpunkt 118° am ersten Tage, während er am folgenden Tage auf 127°, vergl. Tschugaeff,[4]) und schließlich auf 132°. vergl. Berkenheim.[5]) gestiegen war, wo er konstant blieb. Wallach hat keinen Schmelzpunkt für sein Menthennitrosochlorid angegeben, und daher wurde noch in dieser Arbeit das Nitrolbenzylamin zur Identifizierung dargestellt. Nach Wallach[6]) schmilzt das aus dem Menthennitrosochlorid gewonnene Men-

---

[1]) Centr.-Bl. 1893, I, 982; Ber. 26, 2561; 32, 3335.
[2]) Centr.-Bl. 1892, II, 479; Am. ch. journ. 14. 291.
[3]) Ber. 37, II, 1374 (1904).
[4]) Ber. 32, III, 3335 (1899).
[5]) a. a. O.
[6]) Ann. d. Chem. 300, 285.

thennitrolbenzylamin bei 107°—108°. Richtmann und Kremers[1]) erhielten aus einem Menthennitrosochloride vom Schmelzpunkt 112° durch Umsetzung mit Benzylamin ein Nitrolamin, das bei 105,5°—106,5° schmolz. In gleicher Weise wurde in dieser Arbeit durch Einwirkung von Benzylamin auf das erhaltene Menthennitrosochlorid in alkoholischer Lösung ein Nitrolamin gewonnen, das in Übereinstimmung mit den obigen den Schmelzpunkt 106°—107° besaß.

Es war demnach das Menthen in dieser Arbeit identisch mit dem von Wallach angegebenen, wenn man von der etwas geringeren spezifischen Drehung, die hier gefunden wurde, absieht.

Isolierung eines flüssigen l-Menthols.

Der bei der Einwirkung von Nitrit auf d-Menthylamin und darauf folgende Vakuumdestillation erhaltene hochsiedende Anteil, von der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = -8{,}92°$, der nach Wallach[2]) wenig Menthol gemischt mit Menthon enthält, wurde mit 2 Molekülen Benzoesäureanhydrid in zugeschmolzenen Bombenröhren drei bis vier Stunden auf 160° erhitzt. Die Röhren waren vor dem Zuschmelzen mit Kohlensäuregas gefüllt worden, um so eine weitere Oxydation des etwa vorhandenen Menthols zu Menthon nach Möglichkeit zu vermeiden.

Bei der Veresterung bildete sich ein dickflüssiges Öl, das, nach dem von Beckmann[3]) zur Reinigung des l-Menthol-Benzoylesters angegebenen Verfahren, in Äther gelöst und mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde, um die gebildete Benzoesäure zu entfernen. Der Äther wurde

[1]) Am. chem. jour. 18, 762; Centr.-Bl. 1897, I, 104.

[2]) [1]) Ann. d. Chem. 300, 285.

[3]) Ann. d. Chem. 262, 31. Journ. f. prakt. Chem. 55, 16.

abgedunstet, das zurückbleibende dicke Öl kochte man noch einige Zeit mit einer Lösung von Natriumkarbonat, wodurch auch der Überschuß von Benzoesäureanhydrid in Natriumbenzoat übergeführt wurde. Schließlich schickte man durch diese ganze Flüssigkeit Wasserdampf, um Menthen, Menthon oder noch nicht verestertes Menthol zu beseitigen, schüttelte nach dem Erkalten mit Äther aus und trocknete die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb der Benzoylester als eine geringe Menge eines bräunlichgelben Öles zurück, das keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigte. Dieser Ester wurde durch fünfzehn Minuten langes Kochen mit etwas Natriumhydroxyd in einer Lösung von 90%igem Alkohol am Rückflußkühler verseift, und das freigewordene Menthol mit Wasserdämpfen übergetrieben, worauf es mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Eindunsten ein schwach gelb gefärbtes Öl, das ebenfalls nicht kristallinisch zu erhalten war. Impfversuche mit l-Menthol vom Schmelzpunkt 43° und mit d-Isomenthol vom Schmelzpunkt 83° waren erfolglos. Der Geschmack war kühlend und der Geruch ähnlich dem des bekannten Methols.

Im Ganzen waren ca. 0,1 g dieses flüssigen Menthols erhalten worden, und es wurde versucht mit der bei dieser geringen Menge möglichen Genauigkeit die spezifische Drehung zu bestimmen. Dieselbe betrug $(\alpha)_D = -22{,}32^0$. Mit Gewißheit konnte also festgestellt werden, daß der Drehungssinn ein negativer war.

Um außerdem den Charakter eines Menthols, also das Vorhandensein einer OH-Gruppe, nachzuweisen, wurde nach der von Leuckart[1]) und von Beckmann[2]) angege-

[1]) Ber. 20, 115 (1887).

[2]) Jour. f. prakt. Chem. 55, 29 (1897).

benen Weise die Carbanilidoverbindung dargestellt. Man erhitzte das freie Menthol mit der entsprechenden Menge Phenylisocyanat in einem Kölbchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohre zwei Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich ein zähflüssiges Öl bildete, das beim Erkalten nicht erstarrte. Auf Zusatz von Ligroin jedoch schieden sich Kristalle ab, die den Schmelzpunkt 90°—91° besaßen.

Das in gleicher Weise durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf l-Menthol erhaltene Phenylmenthylurethan schmilzt bei 111°,[1]) und der Schmelzpunkt des Phenylisomenthylurethans liegt bei 66°.[2]) Demnach war auch das von dem flüssigen l-Menthol dargestellte Phenylmenthylurethan mit keinem der bekannten Phenylmenthylurethane identisch.

Aus obigen Versuchen war hervorgegangen, daß sich tatsächlich bei der Einwirkung von Nitrit auf d-Menthylamin neben dem Hauptreaktionsprodukte, dem Menthen, noch zirka 0,2 Prozent eines flüssigen l-Menthols gebildet hatten, und es war bemerkenswert, daß aus dem rechtsdrehenden Ausgangsmaterial, d-Menthylamin, ein linksdrehendes, von dem gewöhnlichen l-Menthol verschiedenes, Menthol gewonnen wurde.

Trennung des d-Menthylamins vom l-Menthylamin mittels des Benzoylesters.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei der Darstellung des d-Menthylamins, nach den Angaben Wallach's aus dem Gemisch isomerer Formiate, angegeben, daß die Abscheidung der rechtsdrehenden Verbindung fast völlig ge-

[1]) a. a. O.

[2]) Müller, Inaug.-Diss. Leipzig, 1909, S. 21.

lingt, wenn man an Stelle von Äther den Petroläther dem dickflüssigen Reaktionsprodukte, das durch Einwirkung von Ammoniumformiat auf l-Menthon entsteht, zusetzt. Durch wiederholtes Behandeln mit Petroläther läßt sich das d-Menthylaminformiat soweit ausfällen, daß nur noch ein geringer Rest desselben in der Mutterlauge neben l-Menthylaminformiat zurückbleibt, der sich auch durch Vakuumdestillation nicht trennen läßt. Wie oben erwähnt, benutzte Wallach[1]) Äther als Ausfällungsmittel. Weiter destillierte er die öligen Rückstände im Vakuum bei 18—20 mm Druck, wobei er eine bei 180°—185° übergehende sirupartige Flüssigkeit erhielt, aus der sich beim Erkalten noch reichlich Kristalle von d-Menthylaminformiat ausschieden.

Es wurden daher auch in dieser Arbeit nach dem Ausfällen der Rechts-Verbindung mittels Petroläthers die Mutterlaugen der Vakuumdestillation unterworfen, man erhielt bei 15 mm Druck eine bei 170° — 175° siedende dickölige, farblose Flüssigkeit, die selbst nach längerem Stehen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und aus der sich aber auch keine Kristalle von d-Menthylaminformiat mehr abschieden, obwohl anzunehmen war, daß sich noch geringe Menge davon in dem Destillat befand, da auch Wallach keine vollständige Trennung der Isomeren durch die Formiate hatte herbeiführen können. Es wurde daher die weitere Zerlegung nach den Angaben desselben[2]) versucht und zu diesem Zwecke das Destillat verseift. Man erhielt dann ein Menthylamingemisch, dessen Chlorhydrat die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -7{,}40°$ besaß. Dieses letztere wurde zur Entfernung von d-Menthylaminchlorhydrat, das in Äther sehr leicht löslich ist,

---

[1]) Ann. d. Chem. 276, 306 (1893).
[2]) Ann. d. Chem. 276, 307 ff. und 300, 283.

während sich l-Menthylaminchlorhydrat darin nicht löst, mit Äther sowohl in der Kälte, wie in der Wärme längere Zeit digeriert, wobei sich jedoch von 42 g Chlorhydrat nur 0,5 g gelöst hatten. Die spezifische Drehung des ätherlöslichen Anteiles betrug $(\alpha)_D = -1.12^0$, die des unlöslichen Teiles hatte sich nur wenig verändert, $(\alpha)_D = -8{,}73^0$. Der Schmelzpunkt beider lag über 250°, sie schmolzen unter vorheriger, völliger Zersetzung. Eine Trennung der isomeren Menthylaminchlorhydrate war durch Äther nicht zu erreichen.

Man versuchte in einem anderen Falle auf dem Wege der fraktionierten Kristallisation zu einem Resultat zu gelangen. Beckmann hat in Gemeinschaft mit Ihssen[1]) isomere Menthylaminchlorhydrate durch fraktionierte Kristallisation getrennt, indem er Benzol als Lösungsmittel benutzte. Da aber der Weg sehr umständlich ist, so wurde hier Essigäther verwandt, in dem d-Menthylaminchlorhydrat leicht und die entsprechende l-Verbindung schwer löslich ist. Man ging aus von einem in der oben angegebenen Weise erhaltenen Menthylaminchlorhydrat, das die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -9.47^0$ aufwies, und erhielt folgende Fraktionen.

I. Fraktion $(\alpha)_D = -9{,}14^0$,
II. „ $(\alpha)_D = -11{,}73^0$,
III. „ $(\alpha)_D = -12{,}46^0$,
IV. „ $(\alpha)_D = -6{,}54^0$,
V. „ $(\alpha)_D = -13{,}06^0$.

Es zeigte sich, daß dieser Versuch aussichtslos war. Man benutzte daher zur Trennung den Benzoylester, der auch zur Zerlegung des d-Isomenthylamins und l-Menthylamins verwandt wurde. Der Ester wurde in gleicher Weise dargestellt, wie in dieser Arbeit bei dem d-Men-

[1]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1903, S.

thylaminbenzoylester angegeben wurde, man erhielt nach sorgfältigem, fraktionierten Umkristallisieren aus Alkohol und dann aus einer Mischung von Äther und Petroläther zwei Fraktionen, von denen die eine, die die Hauptmenge ausmachte, bei 158° schmolz und die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -72{,}26°$ besaß. Sie war demnach identisch mit dem Benzoylester des l-Menthylamins, der den Schmelzpunkt 158° und die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -72{,}25°$ aufweist. Die andere Fraktion erwies sich als identisch mit dem d-Menthylaminbenzoylester vom Smp. 122° und $(\alpha)_D = +28{,}37°$, da ihr Schmelzpunkt bei 122° lag und ihre spezifische Drehung $(\alpha)_D = +28{,}10°$ betrug. Anders schmelzende oder drehende Fraktionen wurden nicht erhalten, während Tutin und Kipping,[1]) die das gesammte Einwirkungsprodukt des Ammoniumformiat auf l-Menthon mit Benzoylchlorid behandelten, folgende vier Fraktionen gewonnen haben.

I. Schwerlösliche Nadeln, Smp. 156°, $(\alpha)_D = -61{,}90°$,
II. Lange, glänzende Platten, Smp. 128°, $(y)_D = -17{,}40°$,
III. Kurze, feine Nadeln, Smp. 104°, $(y)_D = -3{,}40°$,
IV. Leichtlösliche, lange Nadeln Smp. 121°, $(y)_D = +22{,}70°$.

Zu den Drehungsbestimmungen ist zu bemerken, daß dieselben in Chloroformlösung ausgeführt worden sind, während die oben für die in dieser Arbeit erhaltenen Benzoylester angegebenen Drehungen in alkoholischer Lösung vorgenommen wurden. Man bestimmte daher auch in Chloroformlösung die Drehungen und erhielt für das obige l-Benzoylmenthylamin die spezifische Drehung $(y)_D = -61{,}55°$, und für das d-Benzoylmenthylamin $(y)_D = +22{,}18°$. Es waren demnach die erste und vierte Fraktion von Tutin und Kipping identisch mit den in dieser Arbeit erhaltenen Menthylaminbenzoylestern.

[1]) Jour. of the chem. soc. 1904, Vol. LXXXV. I. p. 65. vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 346, 259 (1906).

Eine Fraktion, die dem bei 98° schmelzenden d-Isomenthylaminbenzoylester entsprach, konnte nicht isoliert werden, so daß sich erwies, daß d-Isomenthylamin sich nicht bei der Einwirkung von Ammonformiat auf l-Menthon bildet.

Einwirkung von Nitrit auf d-Isomenthylamin.

Da bei der Darstellung des d-Isomenthol aus d-Isomenthylamin durch Behandlung mit anorganischen Nitriten nach bekannten Verfahren die Ausbeuten sehr gering waren, so wurde ein Versuch mit einem organischen Nitrit angestellt, und zwar mit Amylnitrit. Man verfuhr hierbei nach den Angaben von Hantzsch[1]) über die Diazotierung mit Amylnitrit in einer Lösung von Eisessig.

Es wurden 2 g d-Isomenthylaminchlorhydrat in 10 bis 15 ccm Eisessig gelöst, worauf man unter Kühlung und unter Umrühren mittels Turbine langsam die erforderliche Menge Amylnitrit zutropfen ließ. Eine Probe der Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers blieb jedoch unverändertes Amylnitrit zurück, woraus hervorgeht, daß die Umsetzung in der Kälte noch nicht stattgefunden hatte. Es wurde daher die ganze Menge erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit Proben in der eben angegebenen Weise untersucht wurden, aber stets kam das Amylnitrit unverändert wieder heraus. Nachdem längere Zeit erhitzt worden war, ohne daß auch eine Gasentwicklung zu bemerken gewesen wäre, ließ man die Flüssigkeit erkalten, versetzte mit Wasser und schüttelte das ausgeschiedene Amylnitrit mit Äther aus. Die ausgeätherte wässrige Lösung wurde mit Natronlauge im Überschuß vermischt,

[1]) Ber. 34, 3338.

worauf sich die freie Menthylaminbase wieder ausschied, ein Beweis, daß keine Umsetzung eingetreten war.

Es wurde daher wieder zu anorganischen Nitriten gegriffen, zumal auch eine Änderung der Versuchsanordnung kein positives Resultat ergab.

Beckmann hatte schon in Gemeinschaft mit E. Müller[1]) an Stelle von Natriumnitrit das schwerlösliche Silbernitrit angewandt, das eine zu große Menthonbildung, die auf Kosten geringerer Ausbeuten an Menthol stattfinden würde, verhindern sollte. Aber auch bei Benutzung dieses Salzes wurden die Ergebnisse nicht besser, da gelöstes Silbernitrit viel Wasser zur Lösung benötigt, wodurch auch die Ausbeuten verringert werden können. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen in der vorliegenden Arbeit das Silbernitrit mit etwas Wasser angerieben und dann noch wenig Wasser zugefügt, indem man von der Ansicht ausging, daß sich beim Zugeben der d-Isomenthylaminchlorhydrat-Lösung gerade soviel Silbernitrit zu unlöslichem Silberchlorid umsetzen würde, als in der geringen Menge Wasser gelöst ist, sodaß sich nun die gleiche Menge Nitrit wieder neu lösen könnte u. s. f., bis alles umgesetzt ist.

Ferner sollte, wenn irgend möglich, das Erhitzen vermieden werden, da dieses leicht durch Abspaltung von Stickoxyden ebenfalls eine weitere Oxydation des Menthols zu Menthon zur Folge haben kann. Um daher die Reaktion zu unterstützen, wurden die Versuche zum Teil mittels Schüttelmaschine, zum Teil mittels Rührwerk ausgeführt.

Zunächst wurden 2 g d-Isomenthylaminchlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit einer wässrigen Anreibung der entsprechenden Menge Silbernitrit versetzt. Das

---

[1]) Inaug.-Dissert. Leipzig, 1909, S. 18.

Ganze wurde sechs Stunden geschüttelt, alsdann ätherte man die grau-weiße, trübe Flüssigkeit aus, wobei sich eine anscheinend kolloidale Lösung von Silber oder Chlorsilber in Äther bildete. Anfangs war dieselbe klar und farblos, wurde darnach aber auf Zusatz von Wasser zunächst fluorescierend, dann trübe und schied schließlich an den Wandungen des Schütteltrichters einen metallischen Silberspiegel ab. Nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung verblieb ein sehr geringer Rückstand, der den charakteristischen Mentholgeruch aufwies und nach einiger Zeit auch kristallinisch wurde. Es war jedoch die erhaltene Menge so gering, daß sich nicht einmal eine Bestimmung des Schmelzpunktes ausführen ließ. Die ausgeätherte, wässrige Lösung wurde dann erhitzt, wobei eine lebhafte Gasentwicklung — Stickstoff — auftrat, zum Beweis, daß die Reaktion noch nicht beendet war. Man erwärmte den Inhalt des Kolbens noch so lange, als Gasblasen sich zeigten, dann trieb man das gebildete Menthol mit Wasserdämpfen über, das dann, in bekannter Weise durch Ausäthern erhalten, als d-Isomenthol vom Schmelzpunkt 83° und der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = +25{,}67°$ identifiziert werden konnte. Der hiervon dargestellte Carbanilidokörper schmolz richtig bei 66° und besaß die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +17{,}13°$.

Die Schüttelversuche wurden noch einmal wiederholt, indem bei dem einen Versuche zehn Stunden, bei dem anderen fünfzehn Stunden geschüttelt wurde, aber stets war die Ausbeute, obwohl von größeren Mengen d-Isomenthylaminchlorhydrat ausgegangen wurde, verhältnismäßig sehr gering. Auch der Zusatz von etwas Essigsäure als Katalysator gab keine besonderen Resultate.

Einen weiteren, achtstündigen Schüttelversuch nahm man mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Kupferpulver

vor, aber auch in diesem Falle erfolgte die Umsetzung noch nicht in der Kälte und wurde erst durch Erhitzen zu Ende geführt.

Dann wurde versucht mit Hilfe eines sogenannten Witt'schen Rührers, der sich für das spezifisch schwere Silbernitrit, das zunächst wieder angewandt wurde, am geeignetesten erwies, eine Umsetzung mit dem d-Isomenthylaminchlorhydrat herbeizuführen. Hierbei zeigte sich deutlich, daß die Umwandlung des Silbernitrits zu Silberchlorid glatt erfolgt, indem beim Eintropfen der Chlorhydratlösung in die wässrige Flüssigkeit, die das Silbernitrit suspendiert enthielt, sich sofort die ganze Menge voluminösen Chlorsilbers abschied. Das Silbernitrit war in der gleichen Weise wie bei den obigen Schüttelversuchen mit etwas Wasser angerieben worden, dann wurde mehr Wasser zugefügt und das Nitrit durch die Saugkraft des Witt'schen Rührers möglichst in der Flüssigkeit verteilt. Trotz mehrstündigem Rühren war, auch nach Zusatz von Essigsäure, kaum eine Mentholbildung zu bemerken.

Ebenso erfolglos verliefen die Versuche, unter Zusatz von einer geringen Menge Schwefelsäure bei Gegenwart von Kupferpulver die Umsetzung durch Rühren bei der Einwirkung von Natriumnitrit, Kaliumnitrit oder Silbernitrit durchzuführen.

Es war demnach ein Erhitzen zur vollständigen Umsetzung des Menthylamins mit Nitrit nötig. Analoge Versuche, die mit dem d-Menthylamin vorgenommen wurden, zeigten das gleiche Ergebnis.

Über Menthylaminnitrit.

Die erwähnte Eigenschaft der Menthylamine, erst beim Erhitzen sich völlig mit Nitrit zu zersetzen, erklärt sich

aus der Beständigkeit des sich zunächst bei der Einwirkung von Nitrit auf Menthylaminchlorhydrat bildenden Menthylaminnitrits. Analoges Verhalten hat Wallach[1]) beim l-Menthylamin gefunden, das ebenfalls entgegen der Ansicht, daß organische Nitrite meist leicht zersetzliche Körper seien, ein Nitrit bildet, welches den Zersetzungspunkt[2]) 139° aufweist. Zur Darstellung sollen möglichst konzentrierte wässrige Lösungen der Menthylaminchlorhydrate mit einem Molekül Natriumnitrit in wässriger Lösung versetzt werden. Das Menthylaminnitrit scheidet sich entweder bald oder beim Eindunsten im Vakuumexsikkator kristallinisch ab, jedoch ist Bedingung zum Gelingen, daß freie Säure abwesend ist, da sonst eine, wenn auch langsame, Zersetzung im oben erwähnten Sinne eintritt. In dieser Arbeit wurden die erhaltenen Menthylaminnitritkristalle zur Befreiung von anhaftendem Chlornatrium in absolutem Alkohol, den man schwach erwärmen kann, gelöst, worauf von dem unlöslichen Rückstande abfiltriert wurde. Den Alkohol bläst man, um ein Erwärmen zu vermeiden, am besten mittels Ventilator ab; denn auch das Eindunsten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure ist unzweckmäßig, da schon der schwache schweflige Säuredunst, der in solch einem Exsikkator, zumal bei seiner Evakuation, vorhanden ist, zersetzend auf das Präparat wirkt.

Auf obige Weise wurden sowohl vom d-Isomenthylamin wie vom d-Menthylamin die zugehörigen Nitrite erhalten.

Wurden in dieser Arbeit konzentrierte Lösungen von d-Isomenthylaminchlorhydrat und Natriumnitrit — das käufliche salpetrigsaure Natrium eignet sich nach Angaben

---

[1]) Ann. d. Chem. 300, 280.
[2]) Ann. d. Chem. 353, 318.

Wallachs wegen seiner schwachen Alkalität sehr gut dazu — miteinander gemischt, so schieden sich sofort weiche, faserige Kristallnadeln ab, die nach dem Umkristallisieren den Zersetzungspunkt 140° besaßen. Der Schmelzpunkt lag ungenau bei 250° und kann nicht als Norm gelten, da bei dieser Temperatur die Substanz völlig braun war. Beim Erwärmen des Nitrits mit verdünnter Essigsäure bildete sich Stickstoff und d-Isomenthol vom Schmelzpunkte 83°.

0.1590 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 15° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}NH_2NO_2H$		Gefunden
N	13,98	13,76

In obiger Weise erhielt man auch das d-Menthylaminnitrit durch Mischen einer konzentrierten d-Menthylaminchlorhydratlösung mit der berechneten Menge einer Natriumnitritlösung. Jedoch schieden sich hierbei zunächst zwei anscheinend heterogene Flüssigkeiten ob, die sich aber auf Zusatz von Wasser zu einer homogenen Lösung vereinigten, sodaß die Erscheinung wohl auf Aussalzen zurückzuführen ist. Die nach der Reinigung mit absolutem Alkohol erhaltenen Kristalle schmolzen bei 113° bis 114°, während der Zersetzungspunkt bei 116° lag. Auf Zusatz von Essigsäure, die Wallach[1]) auch für l-Menthylaminnitrit als Katalysator angibt, entwickelte sich beim Erwärmen Stickstoff und Menthen.

Im Folgenden wird noch eine kurze Zusammenstellung der erhaltenen isomeren Menthylaminnitrite gegeben.

	Smp.	Zsp.	Endprodukt.
l-Menthylaminnitrit	—	139°	l-Menthol,
d-Menthylaminnitrit	113°—114°	116°	Menthen,
d-Isomenthylaminnitrit	—	140°	d-Isomenthol.

[1]) a. a. O.

Weiter wurde festzustellen versucht, ob die erhaltenen Kristalle sich in beiden Fällen rückstandslos beim Erwärmen mit Essigsäure zersetzten. Zu diesem Zwecke wurden Proben von den beiden d-Menthylaminnitriten je auf ein Uhrgläschen gebracht und mit einigen Tropfen Wasser und einer Spur Essigsäure befeuchtet. In der Kälte trat in beiden Fällen nur eine ganz geringe Stickgasentwicklung und ein sehr schwacher Geruch nach Menthen beziehungsweise d-Isomenthol auf, die beide beim Erhitzen auf dem Dampfbade ziemlich stark wurden. Hierbei dampften die Lösungen zur Trockne ein, sodaß unzersetztes Menthylaminnitrit zurückblieb. Dieses wurde dann wieder mit schwach Essigsäure-haltigem Wasser aufgenommen, zur Trockne eingedampft, wobei sich weiter Stickstoff und die entsprechenden Produkte bildeten, wiederum befeuchtet und so fort, bis nach mehrstündigem Erwärmen bei Gegenwart von schwach essigsaurem Wasser bei beiden Präparaten kein wägbarer Rückstand mehr verblieb. Es war also das d-Isomenthylaminnitrit in Stickgas und d-Isomenthol, und das d-Menthylaminnitrit in Stickgas und Menthen rückstandslos zerfallen, welcher Umstand dafür spricht, daß völlig reine Nitrite erhalten worden waren.

Bemerkenswert ist, daß das von Wallach gefundene l-Menthylaminnitrit wie auch das in dieser Arbeit dargestellte d-Isomenthylaminnitrit keinen Schmelzpunkt, sondern einen fast übereinstimmenden Zersetzungspunkt besitzt, und daß ferner beide Nitrite beim Erwärmen mit schwach saurem Wasser feste Menthole liefern. Anderseits hat, wie auch hier festgestellt wurde, das d-Menthylaminnitrit, das, wie bekannt, in der Hauptsache Menthen neben dem weiter oben beschriebenen flüssigen Menthol bildet, einen genauen Schmelzpunkt, während der Zersetzungspunkt oberhalb desselben liegt.

Darstellung von d-Isomenthylphenylcarbamid.
$C_{10}H_{19}NHCONHC_6H_5$

Zum Vergleiche des in dieser Arbeit erhaltenen d-Isomenthylamins mit dem bekannten d-Menthylamin wurde das beiderseitige Verhalten gegenüber Phenylisocyanat herangezogen.

Zur Darstellung der Carbanilidoverbindung des d-Isomenthylamins wurde das Chlorhydrat desselben in Wasser gelöst, darauf Natronlauge zugefügt und die freie Base mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen dieser Lösung mit festem Kali fügte man etwas weniger als die berechnete Menge Phenylisocyanat hinzu; der geringe Überschuß an Amin vermindert nämlich die Möglichkeit der Bildung von Diphenylharnstoff. Die Reaktion ging unter Selbsterwärmung vor sich, das Ganze ließ man zwölf Stunden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohre stehen. Alsdann destillierte man den Äther ab, worauf eine ölige, fadenziehende Masse zurückblieb, die erst nach wiederholter Behandlung mit Äther und Ligroin Kristalle ausschied. Diese wurden zur Reinigung aus Äther und Ligroin umkristallisiert. Da die Kristalle sich in Äther sehr leicht lösten, anderseits in Ligroin, selbst bei längerem Erwärmen, sehr schwer in Lösung zu bringen waren, so erwies es sich als zweckmäßig, die Kristalle erst unter Erwärmen in Äther zu lösen, dann Ligroin zuzufügen und auf dem Dampfbade den Äther aus dem schwerer flüchtigen Ligroin zu verjagen, worauf sich das Phenylcarbamid beim Erkalten kristallinisch abschied. Der Schmelzpunkt wurde bei $139^0 - 140^0$ gefunden und konnte nicht durch Umkristallisieren erhöht werden, obwohl Beckmann und Ihssen[1]) für ihr aus dem d-Isomenthylamin erhaltenes Phenylcarbamid den Schmelz-

[1]) Inaug. Dissert. Leipzig, 1803, S. 45.

punkt 142,5° angeben. Anderseits wurde die spezifische Drehung in dieser Arbeit übereinstimmend mit den Angaben der Obigen gefunden, die $(y)_D = +21{,}22°$ fanden, nämlich $(y)_D = +21{,}29$.

Eine Bestimmung des Stickstoffs in d-Isomenthylphenylcarbamid ergab:

0,1476 g gaben 13,6 ccm Stickgas bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}NHCONHC_6H_5$		Gefunden
N	10,22	10,71.

Beckmann hatte in Gemeinschaft mit Ihssen das Phenylcarbamid des auf weiter oben beschriebene Weise erhaltenen d-Isomenthylamins dem Schmelzpunkt, aber nicht der Drehung nach verglichen. Daher wurde auch in analoger Weise, wie oben gezeigt, vom d-Menthylamin[1]) die Carbanilidoverbindung, die Wallach schon erhalten hatte, dargestellt, jedoch wurde in diesem Falle nach dem Abdestillieren des Benzols der Rückstand sofort kristallinisch. Derselbe wurde dann aus einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Ligroin mehrmals umkristallisiert, worauf Kristalle erhalten wurden, die den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt bei 177° — 178° besaßen. Die spezifische Drehung wurde $(y)_D = +40.35°$ gefunden.

Der Schmelzpunkt des bekannten l-Menthylphenylcarbamid liegt bei 140° — 141°, während die spezifische Drehung $(y)_D = -79{,}85°$ beträgt.

Auch bei den Carbanilidokörpern der beiden rechtsdrehenden Menthylamine war demnach eine Verschiedenheit zu bemerken, jedoch gerade umgekehrt wie bei den zugehörigen Chlorhydraten. Denn das stärker drehende d-Isomenthylamin mit dem höher schmelzenden Chlorhydrat gibt einen schwächer drehenden und niedriger

[1]) Ann. d. Chem. 300, 284 (1898).

schmelzenden Carbanilidokörper als das schwächer drehende d-Menthylamin mit dem niedriger schmelzenden Chlorhydrat, welches mit dem Carbanil die stärker drehende und höher schmelzende Verbindung eingeht.

Darstellung von d-Isomenthylcarbamid.

$C_{10}H_{19}NHCONH_2$

Wallach gewann durch Umsetzung von l-Menthylaminchlorhydrat mit Kaliumcyanat das l-Menthylcarbamid[1]) als zunächst öliges, später erstarrendes Produkt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 134° — 136° besaß. In gleicher Weise stellte er das d-Menthylcarbamid[2]) dar, das jedoch leichter erstarrte und, nach mehrmaligem Umkristallisieren, bei 155° — 156° schmolz.

Es wurde nun in dieser Arbeit zum Vergleiche das d-Isomenthylcarbamid hergestellt, indem zu einer Lösung von einem Molekül d-Isomenthylaminchlorhydrat in Wasser ein Molekül Kaliumcyanat zugesetzt wurde. Zunächst blieb die Lösung längere Zeit klar, und erst nach dem Verlaufe einer halben Stunde trat eine ganz geringe Kristallbildung ein, die sich selbst nach mehreren Stunden nicht vergrößerte. Erst als die Lösung wenige Minuten auf dem Dampfbade erwärmt wurde, bildete sich in der wässrigen Lösung das Carbamid als unlösliche Kristallmasse. Zur völligen Umsetzung war demnach Erwärmen erforderlich. Die Kristallmasse löste man darauf in der Wärme in Petroläther, worauf beim Erkalten das d-Isomenthylcarbamid in kleinen Kristallen erhalten wurde, die nach öfterem Umkristallisieren aus Petroläther rein den Schmelzpunkt 145° — 146° aufwiesen.

---

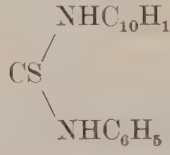
[1]) Ann. d. Chem. 300, 279.

[2]) Ann. d. Chem. 300, 284.

0.1833 g gaben 23.7 ccm Stickgas bei 13° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}NHCONH_2$		Gefunden
N	14.98	14.82.

Darstellung von
d-Phenyl-Isomenthylamin-Sulfoharnstoff.



Durch Einwirkung von einem Molekül Phenylsenföl auf ein Molekül l-Menthylamin, das in Äther gelöst war, erhielt Wallach den l-Phenyl-Menthylamin-Sulfoharnstoff,[1]) der, aus Essigäther umkristallisiert, den Schmelzpunkt 135° besaß. Die in gleicher Weise dargestellte analoge d-Menthylaminverbindung[2]) schmolz bei 178°—179°.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher die entsprechende Verbindung des d-Isomenthylamins gewonnen, indem in der oben angegebenen Weise verfahren wurde. Die Reaktion ging unter Freiwerden von Wärme vor sich. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben Kristalle zurück, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einer Mischung von Äther und Petroläther bei 115°—116° schmolzen und die die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +41{,}11°$ besaßen.

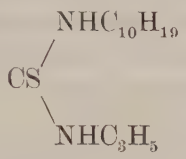
0,1844 g gaben 0,1495 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{17}H_{26}N_2S$		Gefunden
S	11,03	11,13.

---

[1]) Ann. d. Chem. 276, 305 (1893).
[2]) Ann. d. Chem. 276, 311 (1893).

Darstellung von
d-Allyl-Isomenthylamin-Sulfoharnstoff.



Bringt man äquivalente Mengen Allylsenföl und d-Isomenthylamin in ätherischer Lösung zusammen, so entsteht sofort unter Wärmeentwicklung der zugehörige Sulfoharnstoff. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt ein zähflüssiges Öl, das nach einigem Reiben mit einem Glasstabe schließlich erstarrt. Die aus einer Mischung von Äther und Petroläther gereinigten Kristalle schmelzen bei 72°,

0,1761 g gaben 0,1624 $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2S$		Gefunden
S	12,59	12,65.

Für l-Allyl-Menthylamin-Sulfoharnstoff[1]) gibt Wallach nur an, daß bei dem Versuche, diese Verbindung zu erhalten, ein Öl entstand, das nicht weiter charakterisiert worden ist. Für d-Allyl-Menthylamin-Sulfoharnstoff[2]) fand er den Schmelzpunkt 110°.

Die spezifische Drehung des d-Allyl-Isomenthylamin-Sulfoharnstoff betrug $(\alpha)_D = +34{,}70°$.

Darstellung von
d-Benzyliden-Isomenthylamin.

$C_{10}H_{19}N = CHC_6H_5$

Ferner stellte man die Benzylidenverbindung des d-Isomenthylamins dar, indem man auf ein Molekül der

[1]) Ann. d. Chem. 276, 305.
[2]) Ann. d. Chem. 276, 311.

freien Base in ätherischer Lösung die entsprechende Menge Benzaldehyd einwirken ließ. Die Reaktion erfolgt schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung, und man erhält danach, wenn man den Äther verjagt, Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 67° schmelzen.

0,1626 g gaben 8,5 ccm Stickgas bei 16° und 756 mm.

Berechnet $C_{10}H_{19}N = CHC_6H_5$		Gefunden
N	5,81	6,03.

Wallach gibt für l-Benzyliden-Menthylamin[1]) den Schmelzpunkt 69°—70° an, während er für die entsprechende d-Menthylaminverbindung[2]) den Schmelzpunkt 42°—43° fand. In beiden Fällen benutzte er Methylalkohol zum Umkristallisieren.

Darstellung von d-Ortho-Oxybenzyliden-Isomenthylamin. $C_{10}H_{19}N = CHC_6H_4OH$

Das d-Ortho-Oxybenzyliden-Isomenthylamin wurde in entsprechender Weise wie die oben erwähnte Benzylidenverbindung erhalten, indem man molekulare Mengen von d-Isomenthylamin und Salicylaldehyd in ätherischer Lösung auf einander einwirken ließ. Die Vereinigung ging ebenfalls in der Kälte unter Freiwerden von Wärme vor sich, und es färbte sich die Lösung gelb. Nach dem Abdunsten des Äthers bildete die Verbindung kleine, gelbe, glänzende Kristalle, die, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther, bei 122°—123° schmolzen.

0,1918 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}N - CHC_6H_4OH$		Gefunden
N	5,41	5,48.

[1]) Ann. d. Chem. 276, 305.
[2]) Ann. d. Chem. 276, 311.

Wallachs l-Ortho-Oxybenzyliden-Menthylamin[1]) besizt den Schmelzpunkt 56°—57°, während die entsprechende Verbindung des d-Menthylamins[2]) bei 96°—97° schmilzt. Auch diese beiden Verbindungen sind gelb gefärbt.

Die noch vom d-Isomenthylamin hergestellte analoge Para-Oxybenzyliden-Verbindung kristallisierte in langen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 199°—200°.

Zusammenstellung der Derivate Isomerer Menthylamine.

Im Folgenden wird eine tabellarische Übersicht der zum Teil schon bekannten Derivate des l-Menthylamins und d-Menthylamins mit den im Laufe der vorliegenden Arbeit erhaltenen Derivaten des d-Isomenthylamins gegeben.

		l-Menthyl-Amin	d-Amin	d-Iso-Amin
Chlorhydrat	Smp. über	280°	189°	268°—269°
Nitrit	Zsp. „	139°	Smp. 113°—114°	Zsp. 140°
Benzoylester	Smp. „	158°	122°	98°
Carbamid	„ „	134°—136°	155°—156°	145°—146°
Phenylcarbamid	„ „	140°—141°	177°—178°	139°—140°
Phenyl-Sulfo-harnstoff	„ „	135°	178°—179°	115°—116°
Allyl-Sulfo harnstoff	„	flüssig	110°	72°
Benzyliden	„ „	69°—70°	42°—43°	67°
Ortho-Oxy-Benzyliden	„ „	56°—57°	96°—97°	122°—123°

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Schmelzpunkte der Derivate des l-Menthylamins und des

[1]) Ann. d. Chem. 276. 306.
[2]) Ann. d. Chem. 276, 312.

d-Isomenthylamins meist nahe bei einander liegen, während die der d-Menthylaminreihe von diesen entfernt zu finden sind.

Versuche zur Trennung eines Gemisches Isomerer Menthole,

erhalten durch Reduktion von l-Menthon.

Reduziert man l-Menthon $(\alpha)_D = -26^0$, mit Natrium[1]) in alkoholischer oder ätherischer Lösung — so entsteht — im letzteren Falle neben ca. 2 Prozent Menthonpinakon — ein Gemisch von Menthol-Isomenthol, dessen größeren Teil, wie Beckmann gezeigt[2]) hat, das gewöhnliche l-Menthol ausmacht. Die Reduktion wird in der Weise geführt, daß die Menthonlösung je zweimal erst mit Natrium, am besten in Drahtform, und dann mit Wasser behandelt wird. Das resultierende Menthol-Isomenthol, das mit Wasserdämpfen übergetrieben wird, ist zunächst flüssig, nimmt aber bald eine feste Form, von walratähnlichem, kristallinischem Gefüge an. Beckmann hatte die Trennung der Isomeren mittels der Benzoate durchgeführt und gewann so das l-Menthol und das d-Isomenthol. In dieser Arbeit sollte versucht werden, die Trennung des Gemisches, das die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -23{,}27^0$ aufwies, mit Hilfe eines anderen Esters zu erreichen.

Zunächst wurde der saure Phtalsäureester des Menthol-Isomenthols dargestellt, indem 1 Mol. Mentholgemisch mit 1,5 Mol. Phtalsäureanhydrid zwölf Stunden im Ölbade auf 130^0—140^0 erhitzt wurden, worauf man den gebildeten Ester mit Äther aufnahm. Nach dem Abdunsten des

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 55, II 18 (1897).

[2]) Ann. d. Chem. 250, 322; 289, 382; vgl. auch 276, 313.

letzteren verblieb ein zähflüssiger brauner Rückstand, der zur weiteren Reinigung in Natronlauge gelöst und dann mit Salzsäure ausgefällt wurde, wobei der Ester sich wiederum als schmierig braune Masse ausschied. Dieselbe schüttelte man mit Äther aus, die ätherische Lösung dunstete man zur Trockne ein. Der Ester blieb als hellbraune, schließlich erstarrende, amorphe Masse zurück. Durch fraktionierte Kristallisation war keine Trennung zu ermöglichen, da der Ester aus allen Lösungsmitteln sich in nachträglich erstarrenden Öltröpfchen ausschied. Ebenso erfolglos verliefen Versuche durch Benutzung von organischen Basen, wie Chinin, Cinchonin und Strychnin, Fraktionen zu erhalten. Mit dem Strychnin bildeten sich zwar Kristalle, jedoch ließen sich keine Trennungen vornehmen.

Da der Phtalsäureester sich als unbrauchbar erwies, so wurde der Ester der Essigsäure herangezogen, der durch Erhitzen einer Lösung des Menthol-Isomentholgemisches in Eisessig auf 60° bei Gegenwart von Schwefelsäure [1]) erhalten wurde. Es war jedoch weder durch fraktionierte Destillation, noch durch Centrifugieren des mittels einer Mischung von fester Kohlensäure und Alkohol zum Erstarren gebrachten Esters möglich, die Isomeren in Fraktionen zu zerlegen.

Ein etwas besseres Resultat wurde durch die Anwendung des Formiats erhalten. Dieses wurde dargestellt nach der Vorschrift [2]) der Firma Schimmel und Comp., also nach dem Patentverfahren von Bertram,[3]) indem 10 g des Menthol-Isomentholgemisches eingetragen wurden in eine Mischung von 20 g Ameisensäure vom spez. Gew. 1,22, und 0,2 g Schwefelsäure, die auf 30 erwärmt war.

[1]) Ann. d. Chem. 120, 351.
[2]) Centr.-Bl. 1893, I, 985.
[3]) D. R. P. 80711.

Anfangs löste sich alles auf, bald aber entstand eine Trübung, und schließlich bildeten sich zwei heterogene Schichten, die obere grün und die untere gelb. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wurde schwach erwärmt, worauf der gebildete Ester destilliert wurde. Der Siedepunkt lag bei 212°—215°, während das bekannte l-Menthylformiat bei 219° siedet. Da durch fraktionierte Destillation nichts erreicht werden konnte, so kühlte man die Flüssigkeit in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Alkohol bis zur butterweichen Konsistenz ab und zentrifugierte wiederholt aus, sodaß schließlich zwei Fraktionen erhalten wurden. Die eine Fraktion war bei der niedrigen Temperatur noch flüssig und hatte die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -46{,}98°$, während die andere, die sich erst bei etwas höherer Temperatur auch wieder verflüssigte, $(\alpha)_D = -74{,}21°$ aufwies. Die letzterwähnte Fraktion kommt dem bekannten l-Menthylformiat. $(\alpha)_D = -80{,}28°$ am nächsten. Man verseifte alsdann die Ester, indem sie am Rückflußkühler mit alkoholischer Kalilauge kurze Zeit auf dem Dampfbade erhitzt wurden, worauf der größte Teil des überschüssigen Alkohols abdestilliert und der zurückbleibende Teil mit Wasser versetzt wurde. Die dadurch ausgefällten Menthole wurden mit Äther aufgenommen, und diese Lösungen über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers erhielt man die freien Menthole, die jedoch, wohl eine Folge von Verunreinigungen, noch flüssig waren.

Es entsprach dem Menthylformiat mit der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = -46{,}98°$ ein Menthol mit $(\alpha)_D = -22{,}90°$, und dem Formiat mit $(\alpha)_D = -74{,}21°$ ein Menthol mit $(\alpha)_D = -40.70°$. Da die spezifische Drehung des gewöhnlichen l-Menthols $(\alpha)_D = -50{,}59°$[1]) beträgt, so käme

[1]) Ann. d. Chem. 25. 357 (1897).

die an zweiter Stelle genannte Fraktion, sowohl als Ester, wie als freies Menthol, dem d-Isomeren am nächsten. Jedoch war auch mittels des Ameisensäureesters keine weitere Trennung zu erreichen, so daß die in dieser Arbeit benutzten Säureester für eine Isolierung der isomeren Menthole nicht in Betracht kommen.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz folgende.

1. Es wurde ein invertiertes d-Menthon von der spezifischen Drehung $(\alpha)_D = +30{,}52^0$ erhalten, das die bisher beobachtete Höchstdrehung, $(\alpha)_D = +28{,}50^0$, um 2^0 übertraf.

1. Man fand ein Verfahren, um große Mengen von l-Mentbon auf einmal zu invert. d-Menthon zu verarbeiten. welches darauf beruht, daß man das Schwefelsäure-Menthongemisch auf ein durch Mischen mit etwas conc. Schwefelsäure auf die Temperatur von -10^0 gebrachtes Eis tropfte. Ein derartig hergestelltes invert. d-Menthon zeigt durchschnittlich die spezifische Drehung $(\alpha)_D = +25^0$ bis $+29^0$.

3. Es zeigte sich, daß zur völligen Oximierung von Menthon bei Gegenwart von Natriumbikarbonat Erwärmen zweckmäßig ist.

4. Um die rechtsdrehende Reinfraktion des invert. d-Menthonoximchlorhydrats in großen Mengen zu gewinnen, haben sich folgende beide Verfahren als geeignet erwiesen.

α) Man leitet in die wasserfreie ätherische Lösung von invert. d-Menthonoxim solange trockenes Salzsäuregas ein, bis sich das Gemisch der isomeren Chlorhydrate

völlig abgeschieden hat. Nimmt man dasselbe mit Essigäther auf, so fällt das rechtsdrehende Chlorhydrat in kleinen Kristallen aus, während die linksdrehende Verbindung in Lösung geht.

β) Das invert. d-Menthonoxim wird in Essigäther, der wasserfrei sein muß, gelöst und man leitet in diese Lösung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas, worauf sich beim Eindunsten die rechtsdrehende Reinfraktion in kleinen Kristallen ausscheidet.

5. Die Ansicht Beckmanns, der auf Grund gleicher Schmelzpunkte und übereinstimmender spezifischer Drehungen zu der Schlußfolgerung kam, daß die oben erwähnte rechtsdrehende Reinfraktion des invert. d-Menthonoximchlorhydrates identisch sei mit dem d-Isomenthonoximchlorhydrat, bestätigte sich. Denn im Laufe der vorliegenden Arbeit wurde aus dieser Fraktion durch Reduktion das d-Isomenthylamin, und daraus durch Behandlung mit Nitrit das d-Isomenthol (Smp. 83°) erhalten.

6. Das d-Isomenthylamin wurde durch Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der freien Base charakterisiert. Der Siedepunkt und das spezifische Gewicht wurden übereinstimmend wie bei den bekannten d- und l-Menthylaminen gefunden, jedoch zeigte die spezifische Drehung insofern eine große Abweichung, als das d-Isomenthylamin noch stärker rechts dreht, als das d-Menthylamin.

7. Von dem d-Isomenthylamin stellte man den Benzoylester und das Phenylcarbamid dar. Diese Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den von Beckmann und seinen Mitarbeitern erhaltenen entsprechenden Derivaten eines auf anderem Wege dargestellten d-Isomenthylamins.

Zugleich wurde mittels des Benzoylesters gezeigt, daß das oben erwähnte d-Isomenthylamin ein einheitliches Produkt war.

8. Die Darstellung des d-Menthylamins nach Wallach wurde — falls nur Rechts-Menthylamin erhalten werden sollte und die linksdrehenden Isomeren unberücksichtigt bleiben konnten — insofern vereinfacht, als man an Stelle des Äthers, der zur Ausfällung der Rechtsverbindung aus dem Gemisch isomerer Menthylaminformiate dient, Petroläther verwandte, wodurch die Vakuumdestillation überflüssig wurde.

9. Es gelang aus dem Reaktionsprodukt der salpetrigen Säure auf d-Menthylamin eine geringe Menge eines flüssigen, linksdrehenden Menthols zu isolieren.

10. Von dem d-Isomenthylamin wurden folgende neue Verbindungen erhalten, die zum Vergleiche mit dem bekannten d-Menthylamin herangezogen wurden.

Salpetrige Säure ergab ein Nitrit vom Zersetzungspunkt 140°, welches beim Erwärmen mit schwach essigsaurem Wasser das d-Isomenthol (Smp. 83°) und Stickstoff bildete. In analoger Weise stellte man d-Menthylaminnitrit dar, das einen charakteristischen Schmelzpunkt (Smp. 113°—114°) besaß, und dessen Zersetzungsprodukte Menthen und das oben erwähnte flüssige Menthol waren.

Ferner stellte man dar vom d-Isomenthylamin:

Chlorhydrat	Smp.	268°—269°
Carbamid	„	145°—146°
Phenylsulfoharnstoff	„	115°—116°
Allylsulfoharnstoff	„	72°
Benzyliden	„	67°
Ortho-Oxybenzyliden	„	122°—123°.

11. Es hat sich gezeigt, daß auch das d-Menthylamin sich vom l-Menthylamin auf Grund der verschiedenen Lös-

lichkeit der Benzoylester trennen läßt, jedoch konnten bei dieser Gelegenheit die von Tutin und Kipping aufgefundenen anderen zwei isomeren Menthylamine nicht isoliert werden.

12. Man darf das d-Isomenthylamin als das Analogon des l-Menthylamins ansehen, da die Schmelzpunkte der Derivate zum großen Teile übereinstimmen. Vor allem geben aber d-Isomenthylamin und l-Menthylamin beide bei der Behandlung mit Nitrit ausschließlich feste Menthole, während d-Menthylamin im gleichen Falle in der Hauptsache Menthen und daneben, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, Spuren eines augenscheinlich flüssigen Menthols bildet.

13. Versuche, eine Trennung des Menthol-Isomentholgemisches, das durch Reduktion des l-Menthons infolge allmählicher Behandlung mit Natrium und Wasser erhalten wird, herbeizuführen, indem, an Stelle des Benzoesäureesters nach dem bekannten Verfahren, der saure Pthalsäureester, der Essigsäureester und der Ameisensäureester verwandt wurde, führten zu keinem positiven Resultat.

Vita.

Ich, Rudolf Wilhelm Siegfried Bohlmann wurde geboren am 24. Januar 1886 zu Hildesheim als Sohn des Apothekenbesitzers Robert Bohlmann. Evangelischer Konfession, besuchte ich von Ostern 1892 bis Ostern 1894 die beiden untersten Klassen der Vorschule des Gymnasium Andreanum zu Hildesheim, und nach dem Umzuge nach Braunschweig hier die V. und IV. Klasse der mittleren Bürgerschule am Bültenwege, von Ostern 1894 bis Ostern 1896. Nach Ablauf dieser Zeit wurde ich in die Sexta des Gymnasium Martino-Katharineum zu Braunschweig aufgenommen, das ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Am 15. März trat ich in der Waisenhaus-Apotheke zu Halle an der Saale als Lehrling ein und ließ mich zur wissenschaftlichen Ausbildung auf Grund des Reife-Zeugnisses an der Universität Halle-Wittenberg immatrikulieren. Am 31. März 1906 verließ ich Halle, beendete die Lehrzeit in der Hagenmarkt-Apotheke zu Braunschweig und war an der dortigen Hochschule Carolo-Wilhelmina immatrikuliert. Am 16. März 1907 bestand ich die pharmazeutische Vorprüfung und im Juli 1908 das organische und anorganische Verbandsexamen, worauf ich im Oktober 1908 meine Studien in Leipzig an der dortigen Universität fortsetzte, sodaß ich im Juni 1910 die pharmazeutische Staatsprüfung bestand.